Postverlagsort Dresden

BAND 93 DEZEMBER 1940 HEFT 3

ERSITY OF HAWAII
FEB 27 1941
LIBRARY

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE KOLLOIDCHEMIE

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie und für die Veröffentlichungen der **Kolloid-Gesellschaft** / Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter und Praktiker herausgegeben von

WOLFGANG OSTWALD
(UNIVERSITÄT LEIPZIG)

REFERATENTEIL UNTER DER REDAKTION VON Dr. Dr. **R. E. LIESEGANG**, FRANKFURT A. M.
PATENTTEIL UNTER DER REDAKTION VON DIPL.-ING. Dr. Dr. **J. REITSTÖTTER**, BERLIN

INHALT

Aus dem Institut für Physikalische Chemie und Kolloidchemie der Universität Köln.

Wintgen, R. (Köln), Zur Bestimmung des Elektrolytgehaltes im intermizellaren Anteil kolloider Lösungen (mit 16 Abb.) . . 257

Aus dem Institut für Kunststoffe und Anstrichforschung, Vierjahresplan-Institut an der Technischen Hochschule Berlin (Leiter: Prof. Dr.-Ing. W. Röhrs).

Wachholtz, F., und W. K. Asbeck (Berlin), Ein neues Verfahren zur Bestimmung der Viskosität bei hohen Schubspannungen und definierten Schergeschwindigkeiten, I. (mit 16 Abb.) 280

Aus dem Dänischen Zucker-Forschungsinstitut, Kopenhagen (Dänemark).

Brieghel-Müller, A. (Kopenhagen, Dänemark), Über Filtrationsuntersuchungen (mit 20 Abb.) 297

Aus der Medizinischen Klinik des Kantonspitals Zürich (Schweiz).

Wunderly, Ch. (Meilen b. Zürich, Schweiz), Eine nephelometrische Methode zur Charakterisierung der Serumeiweißkörper im Hitzekoagulat (mit 1 Abb.) 318

Aus dem Laboratorium der Dai-Nippon Celluloid K. K., Osaka (Japan).

Wadano, M. (Osaka, Japan), Zur Chemie der Zelluloidbildung, VII. Über die Löslichkeit der Nitrozellulose. Ein Beispiel über den Zusammenhang zwischen dem Stickstoffgehalt der Nitrozellulose und ihrer Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen (mit 15 Abb.) 324

Aus dem Institute of Scientific and Industrial Research of the Imperial University, Osaka (Japan).

Kubo, T. (Sakaishi-Gokasho, Japan), Untersuchungen über die Umwandlung von Hydratzellulose in natürliche Zellulose, V. Der Mechanismus der Umwandlung und die Stabilität von natürlicher Zellulose sowie Hydratzellulose (mit 13 Abb.) . . . 338

Referate:

I. Grenzschichtforschung 345
II. Film- und Fadenforschung 345
III. Kolloidforschung 346
IV. Methoden, Apparate und Analyse 346
V. Mineralogie und Agrikulturchemie . 346
VI. Biochemie und Medizin 347
VII. Technische Kolloidforschung 348

Bücherbesprechungen:

Eugster, J., und F. Hess, Die Weltraumstrahlung (kosmische Strahlung) und ihre biologische Wirkung 354
Schläpfer, P., Kunststofftagung, Diskussionsbericht Nr. 131 der Eidgen. Materialprüfungs- und Versuchsanstalt 354
Leiri, P., Neue Physik auf Grundlage der klassischen . . 354
Borgström, Georg, The transverse reactions of plants . 354
Brandrup, W., Galenische Pharmazie 255

Patent-Teil

Funk, W. (Meißen), Berichte über Neuerungen auf dem Gebiet der Keramik. II. Die Verbindung keramischer Körper mit Metall und Glas. (Ein Überblick über im Jahre 1939 bekanntgewordene Patente.) . . . 355

Autoren-Register 357
Sach-Register 370

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Kolloid-Z.

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift“** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Wachholtz, F., und W. K. Asbeck, Ein neues Verfahren zur Bestimmung der Viskosität bei hohen Schubspannungen und definierten Schergeschwindigkeiten, II.

Böning, P., Raumladung und Spannungsverteilung in Isolierstoffen.

Bredée, H. L., Zur Frage der mizellaren oder makromolekularen Reaktionsweise des Zellulosexanthogenates.

Ekwall, P., und L. G. Lindblad, Zur Kenntnis der Konstitution der verdünnten Seifenlösungen. IV. Die Hydroxylionenaktivität der Natriumlauratlösungen bei 20°.

Elöd, E., und Th. Schachowskoy, Über die Einwirkung von Palatinechtfarbstoffen auf die Kollagensubstanz.

Hacker, W., Die Konzentrationsänderung in Elektrolytl sungen bei der Filtration durch Kollodiummembranen.

Hedvall, J. A., G. Borgström und G. Cohn, Untersuchungen über die Photoaktivität fester Stoffe, IX.

Höpner, Th., Gegenwartsprobleme der Holzchemie.

Kleber, W., Die Grenzen der Kossel-Stranskischen Theorie des Kristallwachstums.

Lieser, Th., Bemerkungen zur Abhandlung von H. L. Bredée „Zur Frage der mizellaren oder makromolekularen Reaktionsweise des Zellulosexanthogenates“.

Metcalf, W. V., Über die Theorien des osmotischen Druckes.

Samec, M., Elektrodialyse und Elektrophorese in der Stärkeforschung.

Schmidt, W. J., Polarisationsoptische Erforschung des Zahnbeins. II. Teil.

Schramek, W., Bemerkungen zu der Abhandlung von H. L. Bredée über das Thema „Zur Frage der mizellaren oder makromolekularen Reaktionsweise des Zellulosexanthogenates“.

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Beihefte“** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Berg, S., Untersuchungen über Teilchengrößen-Verteilung.

Wobser, R., und F. Müller, Über die innere Reibung von Gasen und Dämpfen und ihre Messung im Höppler-Viskosimeter usw.

Die „Kolloid-Zeitschrift“ erscheint monatl. Jedes Heft ist etwa 6–8 Bogen stark: ca. 25 Bogen = ca. 400 Seiten (einschl. Inhaltsverzeichnis und ausführlichem Autoren- und Sachregister) bilden einen Band. Preis des Bandes RM 20.—. Im Jahre erscheinen 4 Bände. — Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die „Kolloid-Zeitschrift“ zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. — Die „Kolloid-Zeitschrift“ ist durch alle Buchhandlungen, Postanstalten des In- und Auslandes, sowie direkt vom Verlag zu beziehen.

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Zahlungen, Anzeigen usw. direkt an den Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32, erbeten.

Zahlungen für den Verlag Theodor Steinkopff, Dresden, können auf nachstehende Konten geleistet werden:

Bankkonten: Allgemeine Deutsche Creditanstalt, Dresden, Depositenkasse B — Reichsbank-Girokonto Dresden Nr. 7245 — Rumänische Kreditbank, Bukarest — Deutsche Bank, Filiale Istanbul.

Postscheckkonten: Dresden 17417, Belgrad 68151, Budapest 13175, Prag 500770, Riga 4684, Warschau 194317, Zürich VIII 25401.

Alle redaktionellen Zuschriften, Beiträge usw. sind an den Schriftleiter Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstr. 2, zu richten. — Es wird als selbstverständlich vorausgesetzt, daß die der Schriftleitung eingesandten Manuskripte nicht bereits anderweitig veröffentlichte Resultate behandeln.

Autoren von Originalarbeiten erhalten 75 Sonderdrucke kostenlos. Weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

Die Herren Autoren werden gebeten, ihre Arbeiten in möglichst gedrängter Kürze abzuschließen. Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor.

Lehrbücher der Chemie, Physikalischen Chemie und Pharmazie

In neuer Auflage erschienen soeben:

H. ULICH

Kurzes Lehrbuch der Physikalischen Chemie

Zweite, veränderte und ergänzte Auflage

(Näheres siehe Seite 2 dieses Prospektes)

W. LANGENBECK

Lehrbuch der Organischen Chemie

Zweite, verbesserte und ergänzte Auflage

(Näheres siehe Seite 3 dieses Prospektes)

REMSEN-REIHLEN

Einleitung in das Studium der Chemie

Neu bearbeitet und herausgegeben von
Professor Dr. Hans Reihlen
Elfte, durchgesehene und verbesserte Auflage

(Näheres siehe Seite 4 dieses Prospektes)

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Oktober 1940

Zu beziehen durch jede Buchhandlung

KURZES LEHRBUCH DER
PHYSIKALISCHEN CHEMIE

Von

Dr. Hermann Ulich

o. Professor für physikalische Chemie und Leiter des Instituts für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

unter Mitarbeit von **Dr. habil. K. Cruse,** Assistent am Institut für theoretische Hüttenkunde u physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

2., veränderte und ergänzte Auflage

XVI, 324 Seiten mit 79 Abbildungen (1940). Preis geb. 12,— RM

Aus dem Inhalt: Eigenschaften der stofflichen Zustände: Ideale Gase — Feste Körper — Nic ideale Gase und Flüssigkeiten — Lösungen — Grenzflächen, kolloide Lösungen. **Chemische En getik und Gleichgewichtslehre:** Das chemische Gleichgewicht — Energetik chemischer Reaktion — Homogene Gasgleichgewichte — Heterogene Gasgleichgewichte — Das Phasengesetz — Lösun gleichgewichte — Elektrolytgleichgewichte — Elektromotorische Kräfte — Elektrolyse — Pho chemie. **Chemische Kinetik:** Reaktionsablauf in homogenen Systemen — Reaktionsablauf in he rogenen Systemen — Leitfähigkeit und Ionenwanderung — Hemmungserscheinungen bei Elektr denvorgängen. **Chemische Kräfte und Aufbau der Materie:** Der Atomkern — Die Atomhülle — L polare Bindung — Die unpolare Bindung — Zwischenmolekulare Kräfte — Anhang — Name und Sachverzeichnis.

Das Ulichsche Lehrbuch hat in allen interessierten Kreisen auße ordentlich starken Anklang und guten Absatz gefunden, so da die 1. Auflage schon nach kurzer Zeit vergriffen war.

Wenn auch in der 2. Auflage im großen und ganzen der bewährte Aufba beibehalten wurde, so erfuhren doch die einzelnen Abschnitte eine sorg fältige Bearbeitung und Verbesserung, so daß auch dieses Lehrbuc gewiß in noch größerem Umfange als bisher sowohl bei den Studie renden als auch bei den Hochschullehrern Verbreitung finden wir

Aus den Besprechungen der 1. Auflage:

Ulich hat sich bereits in früheren Werken als klarer, präziser und bei alle Kürze anschaulicher Darsteller erwiesen . . . Das Buch gehört unter d besten Werke, die von Lehrern und Forschern für Lernende geschri ebe wurden. **P. Thießen, VDI-Zeitsch ri**

Über den Inhalt kann man sagen, daß er in wirklich klaren Erläuterung e dem Studierenden die Grundlagen des Gebietes vermittelt. Bei aller Kür bietet das Büchlein sehr viel, dabei ist Neues und Neuestes nicht vernach lässigt. Manches Überholte oder in den Hintergrund Getretene konnte ohn Schaden weggelassen werden. Der Student, der den Inhalt dieses Bändchens beherrscht, wird getrost ins Examen gehen können. **W. Seith, Ztschr. f. Elektrochem**

Alles in allem bleibt der Eindruck, daß das Buch von Ulich für „alle die jenigen, die physikalische Chemie als Hilfswissenschaft betreiben", eine aus gezeichnete Einführung darstellt. **K. L. Wolf, Ztschr. für physikal. Chemie**

Dieses kurzgefaßte und doch reichhaltige Lehrbuch der physikalischen Chemie wendet sich an alle diejenigen, welche dieses Fachgebiet als Hilfswissenschaft betreiben. Dabei haben es die Verf. durch eine geschickte Auswahl des Stoffes und eine klare und leicht verständliche Ausdrucksweise verstanden, diesem Leserkreis ein vielseitiges, anwendbares und modernes Wissen zu vermitteln . . . Jeder Mediziner und Biologe, der sich mit physikalisch-chemischen Problemen beschäftigt, wird reichen Gewinn aus diesem Buche ziehen. **Jochims, Berichte über die gesamte Biologie**

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

LEHRBUCH DER ORGANISCHEN CHEMIE

Von **Dr. Wolfgang Langenbeck**
o. Professor und Direktor des Instituts für organische Chemie
der Technischen Hochschule Dresden

2., verbesserte und ergänzte Auflage
XV, 537 Seiten mit 5 Abbildungen (1940). Preis geb. 15,— RM

Aus dem Inhalt: Einführung: 1. Abgrenzung der organischen Chemie. — 2. Allgemeine Bedeutung der organischen Chemie. — 3. Isolierung, Analyse und Molekulargewichtsbestimmung organischer Verbindungen. — 4. Die Konstitution organischer Verbindungen. — 5. Das organisch-chemische Schrifttum. **Erstes Buch: Die einfachen organischen Verbindungen.** Aliphatische Verbindungen — Aromatische Verbindungen — Heterozyklische Verbindungen. **Zweites Buch: Spezielle Arbeitsgebiete.** Kohlehydrate — Eiweißstoffe — Isopren-Abkömmlinge — Farbstoffe — Alkaloide und andere stickstoffhaltige Naturstoffe — Katalyse in der organischen Chemie. — Namen- und Sachregister

Wenn heute ein neues Lehrbuch sich in kurzer Zeit an vielen Universitäten und Hochschulen eingeführt hat und in etwa $1^1/_2$ Jahren vergriffen war, dann muß es sich gegenüber der bestehenden umfangreichen Literatur abheben und gewisse Vorzüge aufweisen.

Die Neubearbeitung des Werkes enthält gegenüber der 1. Auflage noch zahlreiche Verbesserungen; jedoch ist die neuartige Anordnung und Gliederung des behandelten Stoffes unter besonderer Herausstellung des für die gesamte chemische Wissenschaft so bedeutungsvollen Gebietes der Katalyse beibehalten worden. Das Buch wird in noch größerem Umfang als bisher bei den Studierenden der Chemie, Medizin, Pharmazie, Biologie usw. und bei den Professoren und Dozenten gute Aufnahme finden.

Aus den Besprechungen der 1. Auflage:

Das Buch soll dem Studierenden die Grundlagen vermitteln und ihm dann klar vor Augen führen, wo heute der Schwerpunkt der organisch-chemischen Forschung, der Brennpunkt des allgemeinen Interesses liegt. Das Werk macht sich damit — sehr zum Vorteil der Leser — von vielen traditionellen Bindungen frei, ohne jedoch auf die Schilderung wichtiger historischer Zusammenhänge zu verzichten. Seine Benutzung kann bestens empfohlen werden, auch neben der anderer größerer Werke. **K. Ziegler, Ztschr. f. physik. Chemie**

Hier finden Anfänger und Fortgeschrittene sowie alle jenen, die organische Chemie nur als Nebenfach betreiben, alles Wissenswerte und Wichtige in klarer und übersichtlicher Weise zusammengestellt . . . Gekrönt wird das Werk mit dem letzten Abschnitt über die Katalyse in der organischen Chemie . . . Es ist daher zu begrüßen, daß im „Zeitalter der Katalyse" unsere Studierenden schon frühzeitig mit diesem für die gesamte chemische Wissenschaft so bedeutungsvollen Gebiet vertraut gemacht werden.
M. Boëtius, Kolloid-Ztschrift

. . . Man erkennt in diesem Abschnitt die besonderen Verdienste, die der Verfasser sich durch eigene Arbeiten gerade auf diesem Gebiet erworben hat, und man begrüßt es besonders, daß die Katalyse im vorliegenden Lehrbuch — im Gegensatz zu anderen — den Raum einnimmt, der ihr zukommt. Die vortreffliche Auswahl des Stoffes ist in klarem und leicht faßlichem Stil und in übersichtlichem Druck wiedergegeben; dadurch ist das Werk nicht nur ein gutes Lehrbuch für den Anfänger, sondern auch eine fesselnde Lektüre für den Fortgeschrittenen. Es ist gleichermaßen geeignet für Chemiker wie für chemisch interessierte Mediziner, Pharmazeuten und Biologen. Gerade dem Biologen möchte Ref. dieses Buch zum Studium warm empfehlen. Es wird den Wunsch des Verfassers, „neue Anregungen zu geben", bestimmt erfüllen und darüber hinaus neue Begeisterung erwecken . . .
A. Butenandt, Biologisches Zentralblatt

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

REMSEN-REIHLEN

EINLEITUNG IN DAS STUDIUM DER CHEMIE

Neu bearbeitet und neu herausgegeben von

Dr. Hans Reihlen

a. o. Professor an der Universität Tübingen

11., durchgesehene und verbesserte Auflage

XVI, 326 Seiten mit 59 Abbildungen und 4 Tafeln (1940). Preis geb. 10,— RM

Aus dem Inhalt: Einleitung — Sauerstoff — Wasserstoff — Verbindungen von Wasserstoff und Sauerstoff — Die Atomtheorie und der Sinn der chemischen Formeln — Chlor — Säuren, Basen, Neutralisation, Maßanalyse, Salze, Elektrolytische Dissoziation, Wertigkeit — Luft, Stickstoff, Edelgase — Verbindungen von Stickstoff mit Wasserstoff und Chlor — Sauerstoffsäuren und Oxyde des Stickstoffs — Osmotischer Druck, Massenwirkungsgesetz — Kohlenstoff und seine Verbindungen mit Wasserstoff, Metallen und Stickstoff — Oxyde des Kohlenstoffs, Flammen — Einteilung der Elemente. Das periodische System — Siebente Hauptgruppe. Die Halogene oder Salzbildner — Sechste Hauptgruppe. Die Chalkogene oder Erzbildner — Fünfte Hauptgruppe — Die leichten Elemente der vierten Hauptgruppe, Kohlenstoff, Silicium und Germanium. Anhang: Bor — Die Metalle und ihre Einteilung — Erste Hauptgruppe — Zweite Hauptgruppe — Radioaktivität und Atombau — Dritte Hauptgruppe (ohne Bor) — Die Metalle der vierten Gruppe — Erste Nebengruppe — Zweite Nebengruppe — Metalle der dritten bis siebenten Nebengruppe — Achte Nebengruppe — Zusammenfassung der wichtigsten Methoden zur Darstellung freier Elemente und einfacher Verbindungen — Grundbegriffe der organischen Chemie — Namen- und Sachverzeichnis.

In einem Jahr war die 10. Auflage dieses Lehrbuches, das heute an vielen Hochschulen des In- und Auslandes zu dem Handwerkszeug des jungen Studierenden gehört, der sich den Naturwissenschaften, der Medizin oder der Technik zuwendet und Chemie als Nebenfach betreiben muß, vergriffen. Ein klarer Beweis für die Beliebtheit und den Wert dieser Einführung in die Chemie. Auch die Neubearbeitung zeichnet sich wieder durch Klarheit und leichte Verständlichkeit aus.

Die 11. Auflage, in der auch den gewaltigen Fortschritten und besonderen Anforderungen der Technik Rechnung getragen wird, dürfte die gleiche günstige Aufnahme finden wie bisher und dem Buch besonders auch in den Kreisen der jungen Techniker und angehenden Ingenieure schnell Eingang verschaffen.

Urteile über die 10. Auflage

Die 10. Auflage dieses Lehrbuches für Anfänger ist von H. Reihlen gründlich überarbeitet und modernisiert worden. Man begrüßt mit Freude die erweiterten und zum Teil neuen Abschnitte über den Atombau, die künstliche Radioaktivität und die Isotopentrennung, die in klarer Sprache die neuen Erkenntnisse vermittelt und dem Buch eine notwendige Abrundung unseres Wissens geben. Die wichtigsten technologischen Prozesse unserer Zeit finden gebührende Würdigung, ohne daß allzusehr auf Einzelheiten eingegangen wäre . . .

Maurer, Angewandte Chemie

Wenn ein Buch in so vielen Auflagen erschienen ist wie das vorliegende, dann ist dies der beste Beweis dafür, daß es sich bewährt hat... Das in weiten Kreisen beliebte Buch wird auch in der neuen Auflage seine Aufgabe erfüllen, die Studierenden in zweckmäßiger Weise in das Studium der Chemie einzuführen. Gegenüber der 9. Auflage wurde die jetzt erschienene Neuauflage an vielen Stellen ergänzt und erweitert. Dabei waren vielfach Gesichtspunkte maßgebend, die mit der Neuordnung des chemischen Studiums . . . zusammenhängen . . . Dabei kommt ihm besonders zugute, daß es frei von für den Anfänger zunächst schwerverständlichen physikalischen Ableitungen ist. Die äußere Aufmachung ist bei gleichem Preis besser geworden.

Fr. Weibke, Zeitschrift für Elektrochemi

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZI

Elektrochemisches Praktikum.

Von Dr. Dr.-Ing. e. h. **Erich Müller,** ord. Professor und Direktor des Laboratoriums für Elektrochemie und physikalische Chemie an der Technischen Hochschule zu Dresden i. R. Mit einem Begleitwort von Dr. Dr.-Ing. e. h. Fritz Foerster †, Geheimer Hofrat, ord. Prof. und Direktor des Anorganisch-Chemischen Laboratoriums an der Technischen Hochschule, Dresden, 5., veränderte Auflage. XVI., 276 Seiten, mit 90 Abbildungen, 5 Skizzen und 31 Schaltungsskizzen (1940). Geb. 10,— RM.

Ein Urteil über die Neuauflage:

Die Elektrochemie darf heute in ihren wesentlichen Zügen als abgeschlossen gelten; die in ihr waltenden Gesetze sind klar erkannt und die Hoffnungen auf die Verwirklichung neuer technischer Möglichkeiten, die die Geister um die Jahrhundertwende lebhaft bewegten, sind zum Teil glänzend erfüllt, zum Teil auf das naturbedingte Maß zurückgeführt.

Der Inhalt des bewährten Elektrochemischen Praktikums, das in der fünften Auflage jetzt erschienen ist, spiegelt die Entwicklung für den Eingeweihten getreu wieder. Eine Auswahl der in ihm behandelten Aufgaben sollte daher in keinem der neueingerichteten physikalisch-chemischen Anfänger-Praktika fehlen. Die Arbeit des Praktikum-Leiters wird dadurch erleichtert, daß die Deutung und Erklärung der Versuche sich an die Bearbeitung der Aufgabe anschließt, während in früheren Auflagen auf das Foerstersche, jetzt vergriffene Lehrbuch der Elektrochemie, verwiesen wurde. Nach den grundlegenden Gesetzen der Elektrochemie kommen die Abscheidung der Metalle aus ihren Salzlösungen, die Herstellung anorganischer und organischer Präparate sowie schliesslich elektrothermische Prozesse zur Darstellung. Die Genauigkeit der Angaben und die Einfachheit der meisten Versuche bürgen dafür, daß die durch zahlreiche Abbildungen erläuterten Versuchsanordnungen sich auch im praktischen Gebrauch bewähren. So wird auch die neue Auflage des Buches bei der Veranschaulichung der in der Vorlesung gebotenen theoret. Kenntnisse weiterhin wertvolle Dienste leisten. ***K. Clusius, München***

Die elektrometrische (potentiometrische) Maßanalyse.

Von Prof. Dr. **Erich Müller,** Direktor des Labor. für Elektrochemie und physikal. Chemie an der Technischen Hochschule Dresden, i. R. 5., verbesserte und vermehrte Auflage. XX, 276 S., mit 92 Abb. (1932), 14,50 RM., geb. 16,— RM.

Das vorliegende Buch gibt eine außerordentlich klar und präzis geschriebene Einführung in die Theorie und Praxis der elektrometrischen Maßanalyse, die nicht nur von allen in der Praxis stehenden Fachgenossen, die sich für die Anwendung physikalisch-chemischer Methoden auf analytische Prozesse interessieren, auf das wärmste begrüßt werden wird, sondern dasselbe ist auch hervorragend geeignet, um die Studierenden der Chemie im Laboratorium in die Prinzipien der elektrometrischen Maßanalyse einzuführen. ***Zeitschrift für Elektrochemie***

Die bekannte elektrometrische Maßanalyse von E. Müller liegt nun in einer wesentlich vermehrten Auflage vor, deren reichhaltiger Inhalt, übersichtlich angeordnet, bei der praktischen Arbeit weiterhin vorzügliche Dienste leisten wird. Es ist wünschenswert, daß die elektrometrische Maßanalyse mehr als bisher auch in den physiologisch-chemischen Laboratorien Eingang findet. Bei einem so vorzüglichen Wegweiser, wie das Buch von E. Müller, dürfte das keine Schwierigkeiten bereiten ***Berichte über die ges. Biologie. Abt. B. Phys.***

Grundzüge der theoretischen und angewandten Elektrochemie.

Von Dr. **Georg Grube,** ord. Professor u. Vorstand des Laboratoriums für physikalische Chemie und Elektrochemie an der Technischen Hochschule Stuttgart. 2., völlig umgearbeitete und erweiterte Aufl. XII, 495 S., mit 165 Abb. (1930). 23,— RM., geb. 25,— RM.

In dem Werke Grubes liegt ein Lehrbuch vor, das besonders den Studierenden aufs wärmste empfohlen werden kann. Es bringt in außerordentlich geschickter Anordnung des Stoffes sowohl die theoretischen Grundlagen als auch die praktischen Anwendungen der Elektrochemie in klarer, gedrängter und flüssiger Darstellung. ***Zeitschrift für Elektrochemie***

Bei Durchsicht des Buches gewinnt man den Eindruck, daß der Verfasser alles berücksichtigt hat, was bis in die neueste Zeit hinein an elektrochemischen Verfahren bekanntgeworden ist. Das flott geschriebene Buch bringt in gedrängter Form eine große Fülle von Einzelheiten aus dem Gebiete der Elektrochemie; es kann als ein ausgezeichnetes Lehrbuch nur empfohlen werden. ***Die chemische Industrie***

Einführung in die Mathematik für Chemiker und Naturwissenschaftler.

Von Dozent Dr. **Hugo Sirk,** Universität Wien. Etwa 280 Seiten, mit 126 Abbildungen (1940). Geb. etwa 12,— RM.

Nicht Mathematik zu lehren, sondern Verständnis für die Mathematik beizubringen ist der Zweck des Buches. *Mit großem pädagogischem Geschick führt der Verfasser den Chemiker und Naturwissenschaftler in die Anwendung der Analysis auf sein Fach ein, wobei er sich einer erprobten Lehrweise bedient, die die Gewähr bietet, auch dem mathematisch weniger Vorgebildeten ein klares und verständliches Bild selbst von den schwierigsten Gebieten der Mathematik zu vermitteln und ihm ein solides mathematisches Wissen für sein eigenes Studium zu geben. Der leitende Grundgedanke dieses Buches ist die Erarbeitung der mathematischen Begriffe an Beispielen aus den Naturwissenschaften und möglichst viel Übung an Fachbeispielen. Diese Beispiele sind in starkem Maße der Chemie entnommen, aber auch der Physik und anderen Gebieten.*

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Anorganisch-chemisches Praktikum.

Für Studierende der Chemie und anderer naturwissenschaftlicher Fächer. Von Dr. **W. Manc** Geh. Reg.-Rat, ord. Professor und Leiter des Anorganischen Instituts der Technischen Hochsc München, ord. Mitglied der Bayer. Akademie der Wissenschaften in München. VIII, 103 S., mit 15 (1935). 4,30 RM.

Das vorliegende Buch will in erster Linie ein Experimentierbuch für Anfänger sein und erreicht diesen Z dank der reichen Unterrichtserfahrung des Autors in einem sehr erfreulichen Ausmaße ... Die Anordn des Stoffes weicht von der sonst üblichen beträchtlich ab; sie stellt einen brauchbaren Mittelweg dar zwischen Einführung in die Chemie auf der Basis der chemischen Analyse und einer solchen auf der Basis der übli anorganischen Systematik ... Im übrigen sind in dem Buche die experimentellen Angaben mit sachgemä theoretischen Erläuterungen versehen. Das auch im Preise sehr wohlfeile Buch kann den Studierenden Lehrbehelf bestens empfohlen werden. *Mikroche*

Grundlinien der Anorganischen Chemie.

Von **Wilhelm Ostwald.** **5.** Aufl. XXIV, 860 S., mit 132 Figuren im Text (1922). Geb. 11,—

Anorganische Chemie.

Von Dr. **Robert Schwarz,** Professor der anorganischen und analytischen Chemie an der Univers Königsberg i. Pr. *(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Bd. 16.)* XII, 139 S. (1927). 6,— H geb. 7,20 RM.

Das Werk behandelt die Fortschritte der anorganischen Chemie seit etwa 1914 ... Bei aller Knapp der Sprache ist der Bericht klar und kritisch abgefaßt und läßt keine wichtigen Arbeiten dieses bietes vermissen. Es ist vor allem ein ausgezeichneter Führer zur Originalliteratur; ein ausfü liches Personen- und Sachverzeichnis ermöglicht rascheste Orientierung.
Physikalische Zeitsch

Grundriß der Allgemeinen Chemie.

Von **Wilhelm Ostwald. 7.**, umgearbeitete Auflage. XVI. 647 S., mit 69 Abb. (1923). 6,30 H geb. 8,— RM.

Grundlagen der Allgemeinen Chemie.

Von Prof. Dr. **C. A. Rojahn.** *(Sonderdruck aus Autenrieth-Rojahn: Quali tative chemi Analyse, 3. Aufl.)* IV, 69 Seiten, mit 6 Abb. (1934). 3,— RM.

Organische Chemie.

Von Dr. **R. Pummerer,** ord. Prof. a. d. Universität Erlangen. 2., vermehrte und verbesse rte Auf *(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Bd. 3.)* (1923). XII, 210 S. 4,— RM., geb. 5,20 R M.

Die Welt der vernachlässigten Dimensionen. Eine Einführung in die mod. Kolloidchemie mit bes. Berücksichtigung ihrer Anwendu

Von Prof. Dr. **Wo. Ostwald,** Leipzig. **11.**, unveränderte Auflage. XVI, 325 S., mit 43 Abb. und 7 (1937). Kart. 10,80 RM.

Die „Welt" ist zweifellos die vorzüglichste Einführung in das ausgedehnte Gebiet der Kolloidch die ihr viele Jünger verdankt. Die Fülle der Ergebnisse und Methoden und die noch größere Anregungen dieser neuen selbständigen Wissenschaft, die hier in so packender Weise vor uns au breitet wird, eröffnet dem Leser die kaum geahnte Welt der kolloiden Dimensionen.
Berichte über die ges. Biologie. Ab. B Phy

Grundriß der Kolloidchemie. I. Hälfte.

Von Prof. Dr. **Wo. Ostwald,** Leipzig. **8.** und **9.** Tausend. VI, 329 S., mit 60 Abb. im Text und auf 6 Tafeln (1923). 7,20 RM.

Kleines Praktikum der Kolloidchemie.

Von Prof. Dr. **Wo. Ostwald,** Leipzig. Mitbearbeitet von Dr. **Paul Wolski** und Dr. **A. Kuhn. 8.** Aufl. XII, 174 S., mit 21 Abb. (1935). Kart. 3,60 RM.

Kolloidik.

Eine Einführung in die Probleme der modernen Kolloidwissenschaft.

Von Privatdozent Dr. **A. von Buzágh,** Adjunkt am II. chemischen Institut der Universität Budapest. XII, 323 S., mit 68 Abb. und 18 Tab. (1936). 15,— RM., geb. 16,50 RM.

Chemische Unterrichtsversuche.

Ausgewählte Beispiele für den Gebrauch an Hochschulen und höheren Lehranstalten. Von Prof. Dr. **H. Rheinboldt,** Bonn, mit einem Geleitwort von Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h. **Paul Pfeiffer,** Bonn. XX, 326 S., mit 112 Abb. (1934). Geb. 10,— RM.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Autenrieth-Rojahn: Quantitative chemische Analyse.

Maßanalyse, Gewichtsanalyse, Kolorimetrie und Untersuchungen aus dem Gebiet der angewandten Chemie, einschließlich der maßanalytischen Bestimmungen des Deutschen Arzneibuches, zum Gebrauch in chemischen und pharmazeutischen Laboratorien. Von Dr. **C. A. Rojahn †,** weil. o. Prof. der pharmazeutischen Chemie u. Nahrungsmittelchemie in Halle a. d. S. Durchgesehen von o. Prof. Dr. **O. Keller,** Direktor der Anstalt für Pharmazie u. Lebensmittelchemie der Universität Jena. **6.,** verbesserte Auflage. XV, 256 Seiten, mit 14 Abbildungen (1939). Geb. 11,— RM.

Der Berichterstatter kann auch bei dieser sechsten Auflage sein bereits früher abgegebenes Urteil wiederholen: Das Werk ist ein unentbehrliches Handwerkszeug in den chemischen und pharmazeutischen Laboratorien, das über die im Untertitel erwähnten Gebiete kurze und klar verständliche Auskunft gibt. Die präzise Darstellungsweise, die das Wesentliche scharf hervorhebt und unnötigen Ballast beiseite läßt, ist auch dieser Neuauflage eigen. Gegenüber früher sind einige Streichungen und Kürzungen vorgenommen worden, andererseits wurden manche neue Vorschriften eingefügt.
Chemiker-Zeitung

Autenrieth-Rojahn: Qualitative chemische Analyse

nebst Abriß der Grundlagen der allgemeinen Chemie. Zum Gebrauche in chemischen und pharmazeutischen Laboratorien. 3., völlig umgearbeitete Auflage von Dr. **C. A. Rojahn †,** weil. ord. Professor der pharmazeut. Chemie und Nahrungsmittelchemie an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg. VI, 233 Seiten, mit 12 Abbildungen (1935). Geb. 10,— RM.

Das weitverbreitete Autenrieth'sche Analysenbuch liegt hier in einer völlig neubearbeiteten Auflage vor. Professor Rojahn hat sich der dankenswerten Aufgabe unterzogen, das Buch völlig umzugestalten. Als neu und besonders ist der Anhang zu werten, der einen kurzen Abriß über die Grundlagen der theoretischen Chemie bringt. Hier ist schlagwortartig alles zusammengedrängt, was der Anfänger von den Grundlagen der theoretischen Chemie wissen sollte ... Dem so gestalteten Buch wird eine dankbare Aufnahme in pharmazeutischen und chemischen Laboratorien gewiß sein. *Archiv der Pharmazie*

Einleitung in die chemische Analyse. Von Prof. Dr. L. Medicus. 4 Bde.

Band I: **Qualitative Analyse. 22. und 23.,** verbesserte Auflage. Bearbeitet von Dr. K. Richter. X, 135 Seiten, mit 3 Abbildungen (1931). Kart. 5,— RM.

Band II: **Maßanalyse. 11.,** verbesserte und vermehrte Auflage. Bearbeitet von Dr. Paul F. Schmidt. XII, 219 Seiten, mit 7 Abbildungen (1922). Kart. 3,60 RM. (Neuauflage in Vorbereitung).

Band III: **Gewichtsanalyse. 7.,** verbesserte Auflage. Durchgesehen von Dr. Paul F. Schmidt VIII, 228 Seiten, mit 8 Abbildungen (1922). Kart. 3,60 RM.

Band IV: **Technisch-chemische Analyse. 3.,** vollständig umgearbeitete Auflage. Bearbeitet von Dr. H. Töpelmann. XII, 172 Seiten, mit 23 Abbildungen (1931). Kart. 6,— RM.

Quantitative Analyse. Von Geh. Bergrat Prof. Dr. **Otto Brunck,** Bergakademie Freiberg. VIII, 223 Seiten, mit 8 Abb. (1936). Geb. 9,— RM.

Einführung in die organisch-präparative Pharmazeut. Chemie.

Mit einem Anhang: **Einführung in die chemische Arzneimittelanalyse.** Von Prof. Dr. **K. Winterfeld,** Direktor d. Pharmazeutischen Instituts der Universität Freiburg i. Br. VIII, 272 S., mit 65 Abb. im Text (1937). 9,80 RM., geb. 11,— RM.

Kurze Einführung in die Galenische Pharmazie. Unter besonderer Berücksichtigung des Deutschen Arzneibuches. Von Dr. Hans Wojahn,

Dozent für pharmazeutische Chemie an der Universität Kiel. VIII, 185 Seiten, mit 6 Abbildungen im Text (1938). Gebunden 10,— RM.

Physiologisches Praktikum.

Teil I: **Physiologisch-Chemisches Praktikum.** Von Geheimrat Professor Dr. **Emil Abderhalden. 4.,** völlig neubearbeitete Auflage. VII, 88 Seiten, mit 70 Abbildungen. 1940. Preis kart. 3,— RM.

Teil II: **Allgemein-Physiologisches Praktikum.** Vom gleichen Verfasser. **4.,** völlig neubearbeitete Auflage. XVI, 160 Seiten mit 176 Abbildungen (1940). Preis kart. 7,— RM.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Chemische Thermodynamik.

Einführung in die Lehre von den chem. Affinitäten und Gleichgewichten

Von Dr. **Hermann Ulich**, Professor an der Technischen Hochschule Aachen. XVI, 353 S., mit 30 Abb. (1930). 16,50 RM., geb. 18,— RM.

Das vorliegende Lehrbuch unterscheidet sich in Aufbau und Systematik ganz erheblich von allen Vorgängern. Es ist ein Werk, dessen Studium für alle diejenigen, die dieses Buch wirklich erarbeiten, von ganz bedeutendem Nutzen sein wird. Die vorbildlich klare Darstellung und Anordnung des Stoffes und die geschickt eingefügten Zusammenfassungen und Zahlenbeispiele machen das Lesen zu einem hohen Genuß.
Zeitschrift für Elektrochemie

Grundlagen der Photochemie.

Von Dr. **K. F. Bonhoeffer**, ord. Professor und Direktor des Instituts für physikalische Chemie an der Universität Frankfurt a. M., und Dr. **P. Harteck**, Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie Berlin-Dahlem, Privatdozent für Chemie an der Universität Berlin. *(Die chemische Reaktion, Bd. 1.)* VIII, 295 S., mit 73 Abb. und 30 Tab. (1933). 24,— RM., geb. 25,— RM.

Wie klar und leicht verständlich hier alles ist, das geht schon aus der Einleitung über das photochemische Äquivalentgesetz und über die Primärreaktion hervor. Auch der ältere Chemiker, welcher der Literatur nicht immer nachgefolgt ist, kann dieses Buch mit Nutzen lesen.
Chemiker-Zeitung

Atomspektren und Atomstruktur.

Eine Einführung für Chemiker und Physiker.

Von Dr. **Gerhard Herzberg**, Professor für Physik an der Universität von Saskatchewan (Kanada). *(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Bd. 37.)* XV, 188 Seiten, mit 79 Abb. und 21 Tab. (1936). 13,— RM., geb. 14,— RM.

Das Verstehen der grundlegenden theoretischen Zusammenhänge wird durch weitgehende Veranschaulichung und vor allem durch ständiges Zurückgreifen auf das experimentell Gegebene, die Spektren, weitgehend erleichtert. Demjenigen, der sich mit der Atomspektroskopie — und sei es auch nur als Hilfswissenschaft — näher befassen möchte, kann dieses Buch sehr empfohlen werden. Auch dem Nichtphysiker dürfte es, dank der vom Verfasser gewählten Darstellungsweise, verständlich sein.
Kolloid-Zeitschrift

Molekülspektren und Molekülstruktur.

I. Zweiatomige Moleküle.

Von Dr. **G. Herzberg**, Professor für Physik an der Universität von Saskatchewan, Kanada. *(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Bd. 50.)* XVI, 404 Seiten, mit 169 Abb. (1939). 28,— RM., geb. 30,— RM.

Das vorliegende Werk ist als eine glückliche Darstellung anzusprechen, bei welchem pädagogischen Gesichtspunkten nach des Autors eigener Angabe der Vorrang systematischen gegenüber gegeben wurde. Herzberg ist es gelungen, die Grundlagen dieses Gebietes in leicht faßlicher Darstellung zu bringen.
Angewandte Chemie

Materie, Elektrizität, Energie.

Grundlagen und Ergebnisse der experimentellen Atomforschung.

Von Dr. **Walther Gerlach**, o. ö. Professor an der Universität München. 2., umgearbeitete und erw. Aufl. *(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Bd. 7.)* XII, 291 Seiten, mit 119 Abb. (1926). 13,50 RM., geb. 14,80 RM.

Die Grundlagen der Quantenmechanik.

Von Dr. **H. Dänzer**, Physikalisches Institut der Universität Frankfurt a. M. *(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Bd. 35.)* XII, 163 Seiten, mit 11 Abb. (1935). 12,— RM., geb. 13,— RM.

Experimentelle Grundlagen der Wellenmechanik.

Von Dr. **S. Flügge**, Institut für theoretische Physik der Universität Leipzig, und Dr. **A. Krebs**, Institut für physikalische Grundlagen der Medizin an der Universität Frankfurt a. M. *(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Bd. 38.)* VIII, 236 Seiten, mit 92 Abb. (1936). 16,— RM., geb. 17,— RM.

Zusammenhänge zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution.

Von Prof. Dr. **R. Kremann**, mitbearbeitet von Priv.-Doz. Dr. M. Pestemer. *(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Bd. 41.)* XVI, 225 Seiten, mit 30 Abb. (1937). 16,— RM., geb. 18,— RM.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

93. Band Dezember 1940 Heft 3

Aus dem Institut für Physikalische Chemie und Kolloidchemie der Universität Köln.

Zur Bestimmung des Elektrolytgehaltes im intermizellaren Anteil kolloider Lösungen.

Von R. Wintgen (Köln). (Eingegangen im Oktober 1940)

Bei der Ermittlung des chemischen Aufbaus sowie der elektrischen Ladung der Mizellionen in Kolloidelektrolyten spielt die Bestimmung der Zusammensetzung der intermizellaren Flüssigkeit eine wichtige Rolle. Leider ist diese Bestimmung von Fall zu Fall immer noch mehr oder weniger unsicher, sei es, daß man die intermizellare Flüssigkeit durch Ultrafiltration, Zentrifugieren oder Ausfrieren aus dem Sol zu isolieren versucht und dann analysiert, oder ihre Zusammensetzung aus dem Flockungsfiltrat oder potentiometrisch im Sol selbst bestimmt.

Hier soll die Bestimmung der Zusammensetzung der intermizellaren Flüssigkeit mit Hilfe der Ultrafiltration, über die wir im Laufe der Jahre in vielen Untersuchungen manche Erfahrung gemacht haben, eingehender besprochen werden, außerdem vergleichend die allerdings nur beschränkt anwendbare Methode der Bestimmung der intermizellaren Elektrolyte im unveränderten Sol selbst auf potentiometrischem Wege.

I. Die Ultrafiltration mit Kollodiummembran und Siebplatte nach Zsigmondy.

A. Ursprüngliche Versuchsanordnung.

Hier besteht die Ultrafiltrationsvorrichtung bekanntlich[1]) aus einer Art Nutsche, die in drei Teile, Trichter, Siebplatte und Ring, zerlegbar ist. Die als Ultrafilter dienende, nach der Herstellung gut ausgewässerte Kollodiummembran kommt zwischen Ring und Siebboden. Durch passende Gummiringe können die einzelnen Teile mit Hilfe von Überwurfschrauben dicht miteinander verbunden werden. In der zusammengesetzten Apparatur wird dann zunächst das Filter, das trotz Wässern von seiner Herstellung her noch Elektrolyt enthält, sorgfältig ausgewaschen. Zu dem Zweck wird solange Wasser durch die Membran gesaugt, bis das Filtrat die spezifische Leitfähigkeit des Wassers hat; erst dann wird das Sol aufgegeben und mit der Ultrafiltration begonnen. Gewöhnlich wird das Ultrafiltrat in einzelnen Portionen aufgefangen und die Leitfähigkeit jeder Portion gemessen. Diese nimmt in der Regel von Portion zu Portion zunächst zu, weil die Apparatur vom Auswaschen her noch Wasser enthält. Verläuft nun die Ultrafiltration normal, so wird die Leitfähigkeit des Ultrafiltrates, falls genügend Sol angewandt worden ist, schon nach wenigen Fraktionen praktisch konstant. Dieser konstante Wert ist als die spezifische Leitfähigkeit der intermizellaren Flüssigkeit anzusehen. Erst gegen Ende der Ultrafiltration pflegt bei Solen mit schwammigen Mizellen, bei z. B. den meisten Metalloxydsolen, die Leitfähigkeit stark anzusteigen, wohl infolge von Elektrolytabgabe durch die Mizellen selbst. Darüber besteht kein Zweifel, nur wenn eine Ultrafiltration in dieser „normalen" Weise verläuft, kommt die so am Ultrafiltrat gemessene, über eine Reihe von Fraktionen praktisch konstant bleibende spezifische Leitfähigkeit als die der intermizellaren Flüssigkeit in Betracht. In allen andern „anomalen" Fällen sind die Messungen ohne weiteres zu verwerfen, und diese anomalen Fälle sind keineswegs selten. Damit ist aber noch nicht gesagt — das sei gleich hier betont —, daß die so ermittelte Leitfähigkeit des Ultrafiltrates tatsächlich in jedem Fall die der intermizellaren Flüssigkeit sein muß. Eine ganze Reihe von Umständen kann vielmehr auch dann noch zu Fehlern Veranlassung geben. Bevor wir jedoch auf diese Fehler näher eingehen, seien einige Beispiele von „normaler" und „anomaler" Ultrafiltration nach der Methode von Zsigmondy, also mit Siebplatte und Kollodiumfilter, angeführt.

Um bequem und ohne die Ultrafiltration zu unterbrechen, das Ultrafiltrat in einzelnen Fraktionen auffangen und deren spezifische Leitfähigkeit sauber messen zu können, hat sich die in Fig. 1 dargestellte Ultrafiltrationsvorrichtung seit vielen Jahren gut bewährt. Das Neue daran ist die Konstruktion und Anordnung des Leitfähigkeitsgefäßes, Fig. 2, in dem das Ultrafiltrat unmittelbar aufgefangen wird. Es ist so klein, daß es in dem Wittschen Topf am unteren Ende des Trichterrohrs angebracht und daß darunter noch bequem ein größeres Auffangegefäß auf-

[1]) Z. angew. Chem. **26**, 447 (1913).

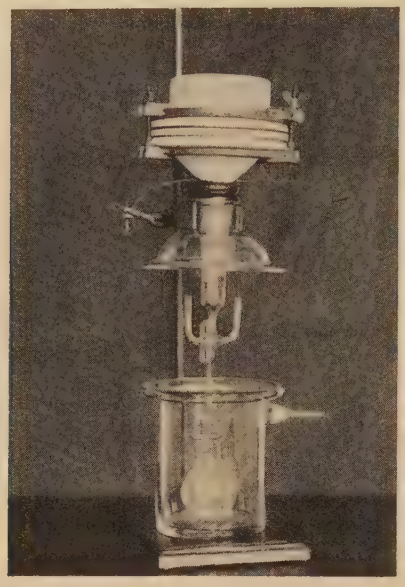


Fig. 1

gestellt werden kann (s. Fig. 1). Die Stromzuführung geschieht durch zwei starke, in den Gummistopfen des Wittschen Topfes luftdicht eingekittete Kupferdrähte. Das Meßgefäß (s. Fig. 2) ist am unteren Ende mit einem abhebernden Überlaufrohr *d* versehen, welches so weit nach oben führt, daß es immer erst dann die im Leitfähigkeitsgefäß angesammelte Flüssigkeit abhebert, wenn diese bis zur Verengung des Elektrodenraums gestiegen ist. Der Zweck dieser Verengung ist folgender. Die Platinelektroden müssen für ein glattes Ablaufen des Ultrafiltrates senkrecht angeordnet sein; dann ändert sich aber die Gefäßkonstante nicht unbeträchtlich mit der Flüssigkeitshöhe im Leitfähigkeitsgefäß, die ihrerseits wieder davon abhängt, wieviel Ultrafiltrat jeweils im Überlaufrohr *d* kapillar zurückgehalten wird. Auch durch Abschrägen des unteren Endes des Heberrohres und Anschmelzen kleiner Glaszinken ließ sich ein glattes Ablaufen nicht immer erreichen. Wird aber das Leitfähigkeitsgefäß, wie in Fig. 2, oben verengt, so hat die durch die Kapillarwirkung in *d* festgehaltene Flüssigkeit keinen Einfluß mehr auf die Gefäßkonstante.

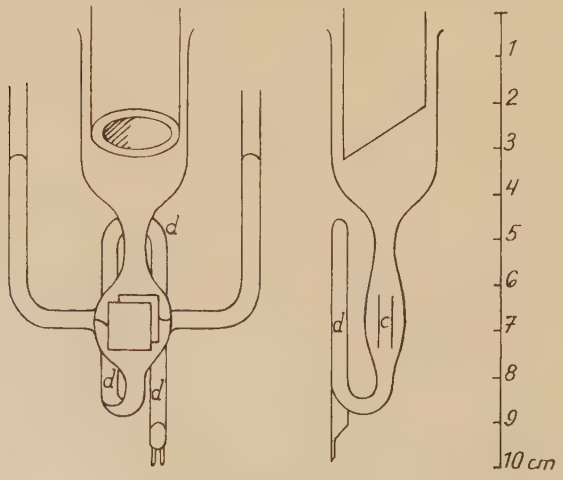


Fig. 2

Während der Ultrafiltration kann das Sol auf dem Filter durchgerührt werden; der mit einem langsam laufenden Motor betriebene ⊥-förmige gläserne Rührer wischt mit seinem horizontalen, mit einem Gummiwischer versehenen Teil über das Kollodiumfilter.

Diese Versuchsanordnung vereinigt verschiedene Vorteile. Das Leitfähigkeitsgefäß braucht nicht mit dem Ultrafiltrat ausgespült zu werden; dieses läßt sich infolgedessen verlustfrei auffangen. Zur Leitfähigkeitsmessung braucht man die Ultrafiltration nicht zu unterbrechen, sie wird direkt unter Vakuum ausgeführt. Infolgedessen ist eine Verunreinigung, z. B. durch die Kohlensäure der Luft, ausgeschlossen. Die Ultrafiltration verläuft erschütterungsfrei, ein Vorteil, von dem weiter unten die Rede sein wird. Bei der Kleinheit des Leitfähigkeitsgefäßes beträgt das Volumen jeder gemessenen Fraktion nur 3 bis 4 ccm.

1. Normal verlaufende Ultrafiltrationen.

Aus unserem im Laufe der Jahre gesammelten Zahlenmaterial zunächst einige Beispiele für „normal" verlaufende Ultrafiltrationen, die mit dieser Apparatur oder einer ähnlichen ausgeführt wurden. Die Leitfähigkeitsmessungen erfolgten, wenn nicht besonders angegeben, bei 25 °.

Versuch 1. Eisenoxydsol L 1, hergestellt aus Liquor ferri oxydati dialysati D.A.B. 5 durch Dialyse (1 Tag kalt, 14 Tage bei 60°). Das dia-

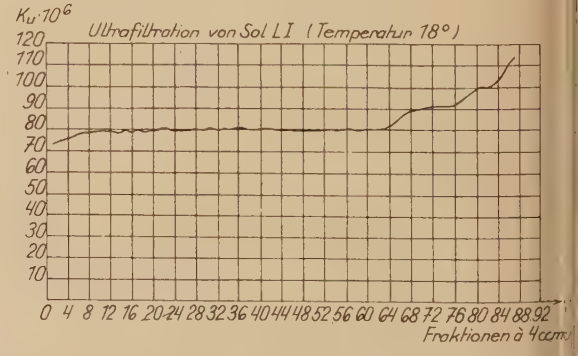


Fig. 3

lysierte Sol enthielt 30,94 g Fe und 0,541 g Cl im Liter. Temperatur bei der Ultrafiltration und der gleichzeitigen Messung der spezifischen Leitfähigkeit 18°. Vakuum 15 mm Hg. Jede Fraktion 4 ccm. Angewandt 500 ccm Sol, Ultrafiltrat im ganzen 350 ccm. Spezifische Leitfähigkeit des ursprünglichen Sols $\varkappa_s = 47{,}8 \cdot 10^{-6}$. Fig. 3 gibt die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa_u$ jeder einzelnen der 87 Fraktionen.

Versuch 2. Eine etwas rohere Ultrafiltration eines anderen Eisenoxydsols, bei der die Ultrafiltrate in größeren Portionen von je 20 ccm aufgefangen wurden. Das Sol war ebenfalls durch Heißdialyse aus Liquor hergestellt und über 5 Jahre bei Zimmertemperatur gealtert. Es enthielt 39,08 g Fe und 1,650 g Cl im Liter. $\varkappa_s = 1238{,}4 \cdot 10^{-6}$.

Fraktion	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$\varkappa_u \cdot 10^6$	669,8	789,5	833,5	838,7	838,3	838,1	836,9	838,2	841,7	864,8	882,9

Also auch hier in einem Mittelgebiet gute Konstanz.

Versuch 3. Chromoxydsol, hergestellt aus Chromhydroxyd durch Peptisation mit Salzsäure bei 0°. Das Chromhydroxyd wurde bei 0° aus Chromtrichloridlösung mit Ammoniak gefällt, abzentrifugiert und ausgewaschen. Nach einer Dialysierzeit von 3 Monaten enthielt das Sol 3,632 g Cr und 0,718 g Cl im Liter. $\varkappa_s = 592{,}8 \cdot 10^{-6}$.

Fraktion	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\varkappa_u \cdot 10^6$	248,6	350,6	353,0	357,1	353,6	352,8	350,2	352,2	360,6	390,4

Versuch 4. Latex von rund 30 proz. Naturkautschuk, 11fach verdünnt; $\varkappa_s = 1292{,}4 \cdot 10^{-6}$.

Fraktion	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\varkappa_u \cdot 10^6$	1060	1107	1139	1158	1212	1197	1187	1187	1246	1251

2. Nicht normal verlaufende Ultrafiltrationen.

Leider verläuft, wie gesagt, die Ultrafiltration mit der Zsigmondyschen Versuchsanordnung nicht immer so regelmäßig wie in den angeführten Beispielen. Dafür einige Proben.

Versuch 5. TiO_2-Sol, hergestellt durch Peptisation von TiO_2 mit NaOH im Verhältnis 25:1; im Liter 3 g TiO_2. $\varkappa_s = 158{,}8 \cdot 10^{-6}$.

Fraktion	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$\varkappa_u \cdot 10^6$	96,3	114,0	121,7	126,3	126,8	129,9	131,5	132,0	131,5	136,9	140,3
Fraktion	12	13	14	15	16						
$\varkappa_u \cdot 10^6$	140,3	147,2	145,4	148,4	150,2						

Versuch 6. Chromoxydsol, hergestellt durch mehrwöchiges Dialysieren einer in Abständen mit Ammoniak vorsichtig abgestumpften Chromtrichloridlösung. $\varkappa_s = 345{,}1 \cdot 10^{-6}$.

Fraktion	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$\varkappa_u \cdot 10^6$	46,1	54,9	58,7	60,9	62,4	61,9	66,3	69,3	69,8	70,9	71,6
Fraktion	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
$\varkappa_u \cdot 10^6$	72,1	78,2	80,7	78,8	80,7	81,3	84,7	86,7	88,8	92,5	97,9

Versuch 7. SiO_2-Sol, hergestellt durch 14tägige Dialyse einer mit HCl versetzten Natriumsilikatlösung. 12,18 g SiO_2 im Liter. $\varkappa_s = 92{,}7 \cdot 10^{-6}$.

Fraktion	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$\varkappa_u \cdot 10^6$	59,7	69,7	69,9	70,5	72,0	74,6	75,7	77,6	79,0	80,6	83,3

In Versuch 5, 6 und 7 steigt die Leitfähigkeit des Ultrafiltrates ziemlich gleichmäßig von der ersten bis letzten Fraktion an; ein mittleres Gebiet konstanter Leitfähigkeit ergibt sich nicht.

Statt eines Anstieges zum Schluß ergibt sich auch manchmal ein Abfallen der spezifischen Leitfähigkeit, wie z. B. aus Versuch 8 hervorgeht.

Versuch 8. SnO_2-Sol aus sorgfältig ausgewaschenem SnO_2-Gel durch Peptisation mit NaOH im Verhältnis 50:1. Im Liter 8,624 g SnO_2. $\varkappa_s = 66{,}3 \cdot 10^{-6}$.

Fraktion	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$\varkappa_u \cdot 10^6$	30,0	36,5	39,7	40,0	40,8	40,9	39,5	38,5	37,1	37,8	33,9
Fraktion	12	13	14	15	16	17					
$\varkappa_u \cdot 10^6$	31,7	32,7	32,2	33,3	32,9	31,4					

Häufig tritt auch andererseits statt eines Anstieges zu Beginn der Ultrafiltration ein Abfall in den ersten Fraktionen auf, obwohl, wie obenerwähnt, das Filter vorher sorgfältig mit Wasser ausgewaschen und wie die übrigen Apparateteile noch mit Wasser benetzt war.

Versuch 9. Cr_2O_3-Sol, hergestellt ähnlich wie das Sol in Versuch 3. Im Liter 4,443 g Cr und 0,3146 g Cl. $\varkappa_s = 296{,}7 \cdot 10^{-6}$.

Fraktion	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$\varkappa_u \cdot 10^6$	27,0	12,2	10,3	10,1	9,8	14,4	9,4	9,2	9,1	9,1	9,1
Fraktion	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
$\varkappa_u \cdot 10^6$	9,2	9,6	9,8	9,8	10,0	10,4	11,1	12,1	13,8	16,9	20,1
Fraktion	23										
$\varkappa_u \cdot 10^6$	22,5										

Dieser Versuch und Versuch 11 sind einer gemeinsam mit H. Ganschow ausgeführten Untersuchung entnommen; statt einer Porzellan- wurde eine Trolon-Siebplatte verwandt.

Auch Abfallen zu Beginn und Abfallen zum Schluß kommt vor bei guter Konstanz der mittleren Fraktionen.

Versuch 10. SnO_2-Sol, hergestellt wie Sol in Versuch 8; ebenfalls auf 50 Mol SnO_2 1 Mol NaOH. 4,575 g SnO_2 im Liter. $\varkappa_s = 52{,}3 \cdot 10^{-6}$.

Fraktion	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$\varkappa_u \cdot 10^6$	27,5	23,1	24,6	25,3	25,4	24,6	24,6	24,6	24,5	24,6	24,6
Fraktion	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
$\varkappa_u \cdot 10^6$	24,7	24,7	24,0	24,0	23,9	23,3	22,7	21,7	20,5	19,9	19,7
Fraktion	23	24									
$\varkappa_u \cdot 10^6$	20,2	20,8									

Bemerkenswert ist auch die Änderung in der spezifischen Leitfähigkeit, als im folgenden Versuch 11 die Ultrafiltration nach Fraktion 12 mehrere Stunden unterbrochen und dann wieder in normalen Gang gesetzt wurde.

Versuch 11. Cr_2O_3-Sol, hergestellt ähnlich wie die Sole in Versuch 3 und 9. Im Liter 7,578 g Cr und 1,370 g Cl. $\varkappa_s = 913{,}7 \cdot 10^{-6}$.

Fraktion	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$\varkappa_u \cdot 10^6$	175,8	239,5	243,8	247,6	235,7	242,6	236,9	243,6	243,1	249,1	244,2
Fraktion	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
$\varkappa_u \cdot 10^6$	246,7	268,1	251,3	256,8	258,3	254,4	260,3	264,3	271,7	283,4	301,0
Fraktion	23										
$\varkappa_u \cdot 10^6$	326,4										

Nach der Unterbrechung nach Fraktion 12 ist die Leitfähigkeit plötzlich erheblich höher; gleichzeitig wird jetzt das Ultrafiltrat infolge Durchgehens von Cr_2O_3 schwach grün gefärbt. Zufüllen von neuem Sol während der Ultrafiltration bewirkt in Versuch 12, 13 und 14 ein sofortiges Absinken der Leitfähigkeit.

Versuch 12. Verdünnter Latex von Naturkautschuk mit 15 g Kautschuk im Liter. $\varkappa_s = 589 \cdot 10^{-6}$.

Fraktion	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$\varkappa_u \cdot 10^6$	389,1	455,4	453,6	448,0	478,2	514,3	535,4	535,4	544,1	474,4	476,3
Fraktion	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
$\varkappa_u \cdot 10^6$	524,8	544,1	548,5	446,2	474,4	508,1	508,1	518,5	524,8	524,8	531,1
Fraktion	23	24	25								
$\varkappa_u \cdot 10^6$	541,9	541,9	559,6								

Versuch 13. Verdünnter Latex aus einem anderen Naturkautschuk mit 29 g Kautschuk im Liter. $\varkappa_s = 1224 \cdot 10^{-6}$.

Fraktion	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$\varkappa_u \cdot 10^6$	940,6	979,9	1024,8	1033,1	1067,1	1093,3	1161,3	1194,3	848,0	917,7	975,9
Fraktion	12	13	14	15							
$\varkappa_u \cdot 10^6$	1097,7	1102,1	1106,6	1189,5							

Versuch 14. Parallelversuch zu Versuch 13. $\varkappa_s = 1222 \cdot 10^{-6}$.

Fraktion	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$\varkappa_u \cdot 10^6$	1033,1	952,3	1008,2	1024,8	1041,5	1067,1	1067,1	1120,0	1156,6	1024,8	956,1
Fraktion	12	13	14	15	16	17	18				
$\varkappa_u \cdot 10^6$	956,1	1008,2	1045,7	1084,4	1088,8	1165,9	1170,6				

Das Zufüllen von neuem Sol ist wieder durch einen Strich angedeutet. Parallelversuche sind auch die beiden folgenden.

Versuch 15a und b. Dieselbe Kautschuksorte wie in Versuch 13 und 14. Latex mit 29 g Kautschuk im Liter. $\varkappa_s = 1276 \cdot 10^{-6}$.

Fraktion	1	2	3	4	5	6	7	8	9
a) $\varkappa_u \cdot 10^6$	940,6	979,9	1024,7	1033,0	1067,0	1093,2	1161,2	1194,2	
b) $\varkappa_u \cdot 10^6$	1024,7	956,1	956,1	1008,2	1045,7	1084,4	1088,8	1165,8	1170,5

Versuch 16a und b. Wie 15a und b. Aber Latex mit nur 3,16 g Kautschuk im Liter. $\varkappa_s = 199{,}2 \cdot 10^{-6}$.

Fraktion	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
a) $\varkappa_u \cdot 10^6$	154,8	160,7	151,6	147,2	156,1	163,3	168,1	162,7	165,3	178,7	175,8
b) $\varkappa_u \cdot 10^6$	128,5	134,1	136,4	149,1	160,0	156,7	156,7	156,7	156,7	163,3	163,3
Fraktion	12	13	14								
a) $\varkappa_u \cdot 10^6$	164,7	181,6	184,6								
b) $\varkappa_u \cdot 10^6$	161,3	172,2	168,1								

Überblickt man die in Versuch 5 bis 16 zusammengestellten Beispiele für „anomale" Ultrafiltration, so ergibt sich ein im ganzen wenig übersichtliches Bild. Das läßt vermuten, daß mit einer ganzen Reihe von Fehlerquellen bzw. Komplikationen bei dieser Methode der Ultrafiltration gerechnet werden muß. Die folgenden Messungen sind gemeinsam mit H. Siebourg[2]) eigens zu dem Zweck ausgeführt worden, diesen Fehlerquellen nachzuspüren.

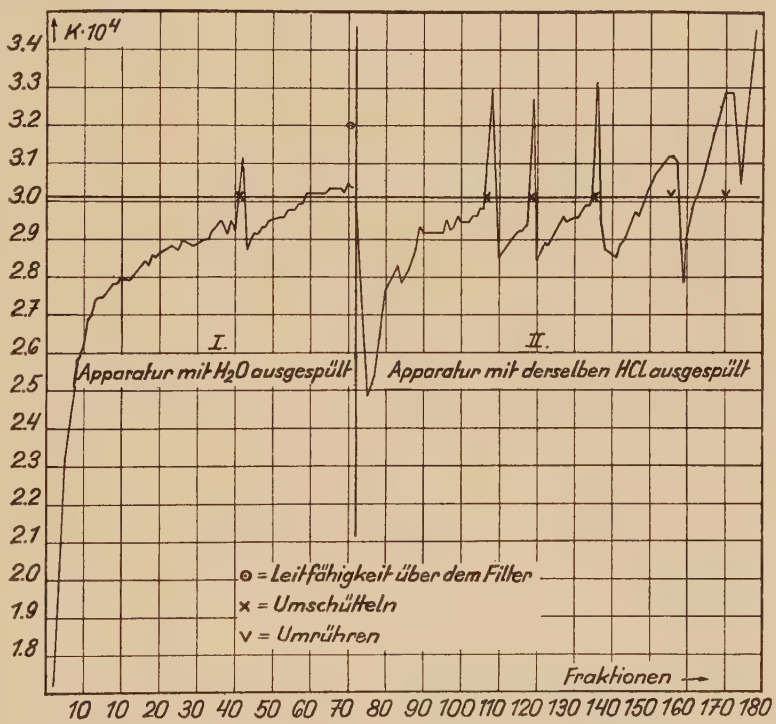


Fig. 4. Versuch 17 und 18. Ultrafiltration von verdünnter Salzsäure in der Apparatur von Zsigmondy mit Porzellansiebplatte.

3. Filtration von HCl-Lösungen.

Versuch 17. Mit der eingangs beschriebenen Versuchsanordnung wurde zunächst ohne Rühren eine verdünnte Salzsäure etwa von der Konzentration der Ultrafiltrate von Fe_2O_3-Solen der Art wie in Versuch 2 ultrafiltriert. Das Ergebnis ist in Fig. 4 I wiedergegeben. Jede Fraktion betrug 3,5 bis 4 ccm. Die spezifische Leitfähigkeit der verwandten Salzsäure, gleich $301 \cdot 10^{-6}$, wird durch die Horizontale angezeigt. Weil das Kollodiumfilter und die übrigen Apparatteile noch mit Wasser benetzt sind, ist zwar damit zu rechnen, daß dieser ursprüngliche theoretische Wert erst nach einigen Fraktionen erreicht wird, in Wirklichkeit ist das aber erst nach der 70. Fraktion

[2]) H. Siebourg, Dissertation (Köln 1929).

der Fall. Bei den weiteren Fraktionen blieb dann die Leitfähigkeit des Ultrafiltrates praktisch konstant. Die Leitfähigkeit der dann noch auf dem Filter vorhandenen Säure war jetzt aber rund 6,0 Proz. höher als die der ursprünglichen (s. ⊙ Fig. 4 I). Es sieht also so aus, als würde auf dem Filter ein Teil der gelösten HCl zurückgehalten[3]). Im Laufe des Versuches machten wir ferner folgende Beobachtung. Beim absichtlichen Erschüttern der Apparatur, z. B. durch schwaches Umschwenken, stieg die Leitfähigkeit sofort erst stark über den ursprünglichen und fiel dann in der nächsten Fraktion unter den ursprünglichen Wert; die Augenblicke des Umschüttelns der Apparatur sind mit einem × auf der Linie des ursprünglichen Wertes vermerkt.

Versuch 18. Um zu prüfen, ob sich das Hervorrufen dieser Erscheinung beliebig wiederholen lasse, wurde auf das Filter, ohne die Apparatur auseinanderzunehmen, neue HCl-Lösung gegeben, nachdem der noch über dem Filter befindliche Rest fortgegossen und der Trichter oben und unten mit der ursprünglichen Lösung ausgespült worden war, und die Ultrafiltration fortgesetzt (Fig. 4 II). Merkwürdigerweise sinkt nun die Leitfähigkeit zunächst in den ersten Fraktionen bis zu 15 Proz. unter den ursprünglichen Wert. Dann wiederholt sich das Bild von Fig. 4 I, das langsame Annähern der Leitfähigkeit an den ursprünglichen Wert in einem beträchtlichen Abstand. An den Stellen des Umschüttelns (×) setzt nun mit erstaunlicher Regelmäßigkeit ein plötzlicher Anstieg um 5 bis 10 Proz. ein, der nur kurz andauert und in den nächsten Fraktionen unmittelbar in einen Abfall auf ca. 3 Proz. unter den bisherigen Wert übergeht; dieser wird dann erst allmählich wieder erreicht.

Dabei konnte festgestellt werden, daß die stark erhöhte Leitfähigkeit gewissen angesammelten Tropfen Ultrafiltrates zuzuschreiben ist, die im Augenblick des Umschüttelns schon unter der waagerechten Siebplatte hängen; sie laufen beim ersten Neigen der Apparatur zusammen und füllen das Leitfähigkeitsgefäß sehr schnell an (so schnell, daß in einigen Fällen der Überlaufheber die angesammelte Menge abheberte, bevor ihre Leitfähigkeit hatte gemessen werden können). Die geringere Leitfähigkeit kommt dann wahrscheinlich den sofort nach dem Umschütteln neu durchfiltrierten Flüssigkeitsmengen zu.

[3]) Vgl. B. Erschler, Kolloid-Z. 68, 289 (1934) und die demnächst in der Kolloid-Z. erscheinende Arbeit von W. Hacker.

Neben diesem Umschütteln wurde dann noch eine zweite Störung vorgenommen: Rührte man nur mit einem Glasstab in der noch auf dem Filter befindlichen Salzsäure, so blieb der erste Teil des vorher beschriebenen Umschütteleffektes aus, und es resultierte lediglich das plötzliche Absinken und erst allmähliche Wiedererreichen der alten Leitfähigkeit. Diese Augenblicke sind mit einem ∨ angezeichnet.

Gegen Ende erreicht dann wieder die Kurve in ihrem regulären Verlaufe die waagerechte Gerade. Die Leitfähigkeit des Filtrates steigt aber weiter immer mehr über den Betrag der ursprünglichen Salzsäure hinaus; jedenfalls müssen die vorher zurückgehaltenen Elektrolytmengen das Filter nunmehr passieren.

4. Filtration von KCl-Lösung.

Versuch 19. Es wurde dann geprüft, ob ein ähnlicher Verlauf auch auftritt, wenn statt HCl ein anderer Elektrolyt gewählt wird; ein an einer KCl-Lösung ($\varkappa = 2{,}74 \cdot 10^{-4}$) durchgeführter Ultrafiltrationsversuch (Fig. 5) erbrachte jedoch den Beweis, daß der Verlauf

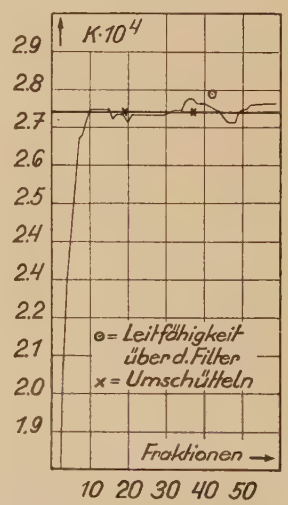


Fig. 5. Ultrafiltration von KCl-Lösung mit derselben Versuchsanordnung.

hier ein regelmäßiger und gegen Umschütteln unempfindlicher ist. Nach zehn Fraktionen, also schon nach 35 ccm Ultrafiltrat, war die Apparatur ausgewaschen, und die Leitfähigkeit hatte den konstanten Endwert erreicht, der nur noch innerhalb 2 Proz. um den theoretischen schwankte.

Auch hier zeigt der Rest über dem Filter gegen Schluß einen allerdings geringeren Leitfähigkeitsanstieg, der aber wohl kaum auf CO_2-Aufnahme aus der Luft und Verdunstung zurück-

zuführen ist. Dieser Leitfähigkeitsanstieg kann vielmehr wohl nur so erklärt werden, daß etwas von dem gelösten Elektrolyten oberhalb des Filters zurückgehalten wird, und zwar ist diese Erscheinung bei der Salzsäure ausgeprägter als bei der KCl-Lösung. Diese Anreicherung des Elektrolyten oberhalb des Filters wird an der Filteroberfläche in der Bodenschicht stattfinden. In die schnell von der Siebplatte abfallenden Tropfen kann keine oder nur wenig HCl aus dieser konzentrierten Salzsäurelösung der Bodenschicht diffundieren, wohl aber in die lange an der Siebplatte haftenden Tropfen; werden diese durch Erschütterungen der Apparatur abgeschüttelt, so muß die Leitfähigkeit des Ultrafiltrates plötzlich ansteigen; beim Erschüttern der Apparatur wird gleichzeitig die Bodenschicht etwas aufgerührt und verdünnt; die nächste Fraktion muß dann eine kleinere Leitfähigkeit haben als die letzte vor der Erschütterung. Wird nicht die ganze Apparatur erschüttert, sondern nur die Flüssigkeit oberhalb des Filters durchgerührt, so fallen die lange hängen gebliebenen Tropfen nicht ab, es wird nur die Bodenschicht verdünnt und es tritt nur ein Absinken der Leitfähigkeit des Ultrafiltrates ein. In weit stärkerem Maße als durch Rühren muß sich diese starke Leitfähigkeitsverminderung natürlich dann geltend machen, wenn nicht umgerührt, sondern wie zu Beginn von Versuch 18, Fig. 4 II, die Flüssigkeit auf dem Filter entfernt und nach Ausspülen mit ursprünglicher Salzsäure durch diese ersetzt wird.

5. Ultrafiltration eines Fe_2O_3-Sols.

Eine zum Vergleich unmittelbar nachher ohne Rühren in derselben Apparatur ausgeführte Ultrafiltration eines Fe_2O_3-Sols gab die in Fig. 6 veranschaulichten Werte von

Versuch 20. Fe_2O_3-Sol, hergestellt ungefähr wie das Sol in Versuch 1 mit 26,79 g Fe und 0,7688 g Cl im Liter. $\varkappa_s = 795 \cdot 10^{-6}$. Es handelt sich um 4 Meßreihen I—IV; bei I wurden 350—400 ccm, bei den anderen nur je 100 ccm Sol auf das Filter gegeben. Eine gut ausgeprägte konstante Leitfähigkeit ergibt sich nur bei der größeren Solmenge in Versuch I. Bei den kleineren Solmengen werden die Werte schlecht reproduzierbar.

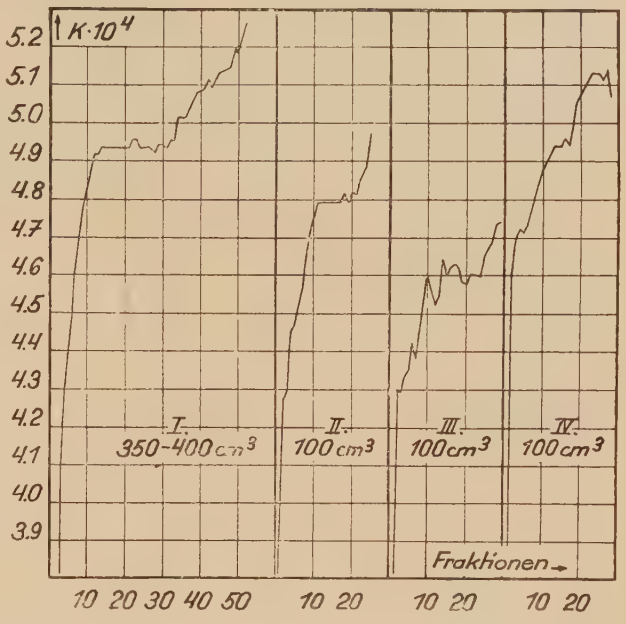


Fig. 6. Versuch 20. Ultrafiltration eines Fe_2O_3-Sols mit verschiedenen Solmengen unter Benutzung der vorigen Versuchsanordnung.

B. Neue Versuchsanordnung.

Später wurde gemeinsam mit Biermann[4]) die Ultrafiltration mit der Zsigmondyschen Apparatur eingehender untersucht. Die Apparatur bestand aus Kollodiumfilter, unglasierter Porzellan-Siebplatte, Trichter, Trichteraufsatz und Gummiringen, war also dieselbe wie vorher, nur wurde nicht unmittelbar ins Leitfähigkeitsgefäß ultrafiltriert, sondern es wurden größere Fraktionen aufgefangen, um die vorher erwähnten bei kleinen Fraktionen auftretenden Störungen einigermaßen auszugleichen. Vor jedem Versuch wurde die Apparatur mit eingespanntem Filter solange mit destilliertem Wasser ausgewaschen, bis die spezifische Leitfähigkeit des Ultrafiltrates nur noch wenig von der des Wassers verschieden war. In den meisten Fällen ergab sich sogar eine geringere spezifische Leitfähigkeit des Ultrafiltrates als die des nicht ultrafiltrierten Wassers[5]), wie folgende Zahlen zeigen:

$\varkappa_{H_2O} \cdot 10^6$ vor Ultrafiltration	2,99	2,50	2,02	3,36	4,20	4,58
$\varkappa_{H_2O} \cdot 10^6$ nach Ultrafiltration	2,64	1,86	1,87	3,31	3,55	4,44

[4]) H. Biermann, Dissertation (Köln 1934).

[5]) Besonders gute Werte erhält man bei der Ultrafiltration von destilliertem Wasser, wenn man dieses vorher noch einmal auskocht und zwei Natronkalktürme anbringt, den einen zum Schutz des Ultrafiltrates zwischen Wasserstrahlpumpe und Apparat, den anderen zum Schutz der Lösung an einer durchbohrten Glasplatte, die mit Vaseline auf den Trichteraufsatz geklebt ist.

In der Regel wurde die derart ausgewaschene Apparatur zunächst auseinandergenommen und dann, nachdem die Einzelteile mit Filtrierpapier sehr vorsichtig und sorgfältig abgetrocknet waren, wieder zusammengesetzt und schließlich noch oberhalb des Filters mit der zu ultrafiltrierenden Lösung ausgespült. Bei Versuchen, die von dieser gewöhnlichen Arbeitsweise abweichen, ist dies besonders angegeben. Gerührt wurde nur bei der Ultrafiltration der Fe_2O_3-Sole.

1. Filtration von KCl-Lösungen.

Versuch 21. Die Ultrafiltration einer $3{,}381 \cdot 10^{-3}$ n KCl-Lösung ergab die in Fig. 7

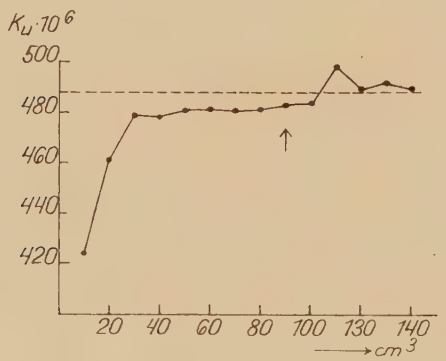


Fig. 7. Versuch 21. Ultrafiltration einer $3{,}381 \cdot 10^{-3}$ n KCl-Lösung.

dargestellten Werte. Die spezifische Leitfähigkeit der Lösung betrug $\varkappa_L = 488{,}0 \cdot 10^{-6}$; sie ist durch die gestrichelte Gerade angegeben. Da das, wie obenerwähnt, zunächst mit H_2O sorgfältigst ausgewaschene Filter zwar auf der Oberseite mit der zu ultrafiltrierenden Lösung ausgespült ist, auf der Unterseite aber noch Wasser an ihm haftet, fallen die ersten Leitfähigkeitswerte zu niedrig aus, erreichen dann aber schnell fast den theoretischen Wert. Nachdem 90 ccm Lösung durchfiltriert waren, wurde neue Lösung auf das Filter gegeben (in der Figur durch einen Pfeil angedeutet); dies macht sich durch einen Sprung bei der übernächsten Fraktion bemerkbar, in der die Leitfähigkeit sogar über den theoretischen Wert steigt; in den nächsten Fraktionen fällt sie dann fast genau auf den Soll-Wert. Ein ganz anderes Bild gibt der nächste Versuch.

Versuch 22. Hier (siehe Fig. 8) ist eine zehnmal verdünntere, also eine $3{,}381 \cdot 10^{-4}$

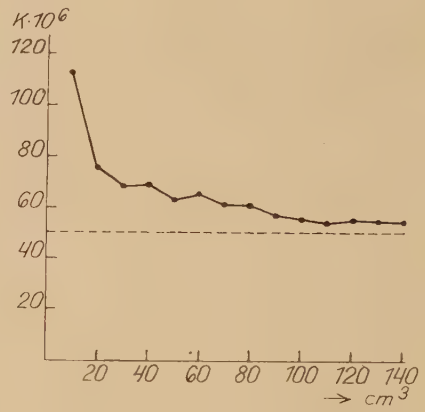


Fig. 8. Versuch 22. Ultrafiltration einer $3{,}381 \cdot 10^{-4}$ n KCl-Lösung.

n KCl-Lösung verwandt worden. Auch hier war, ebenso wie im vorigen Versuch und wie stets, das Filter zunächst mit H_2O solange ausgewaschen, bis das Ultrafiltrat die Leitfähigkeit des reinen Wassers zeigte; dann wurde die Oberseite des Filters mit der zu ultrafiltrierenden Lösung von der Leitfähigkeit $\varkappa_L = 50{,}67 \cdot 10^{-6}$ gespült. Trotzdem aber haben die ersten Ultrafiltrate diesmal eine weit höhere Leitfähigkeit; bei den nächsten Fraktionen erfolgt ein Leitfähigkeitsabfall, bis nach etwa 100 ccm Ultrafiltrat ein konstanter Wert erreicht wird, der nur wenig höher liegt als der theoretische.

Versuch 23 (Fig. 9). Eine Wiederholung des vorhergehenden Versuches, also dieselbe KCl-Lösung, aber unter Verwendung eines Filters anderer Durchlässigkeit.

Bei 90 ccm Ultrafiltrat wurde neue Lösung zugegeben. Der Kurvenverlauf ist, wenn man von dem herausfallenden Wert bei 85 ccm Ultrafiltrat absieht, ungefähr derselbe wie beim vorigen Versuch. Die punktierte Linie gibt die Leitfähigkeit $\varkappa_{a.F.}$ der noch nicht filtrierten

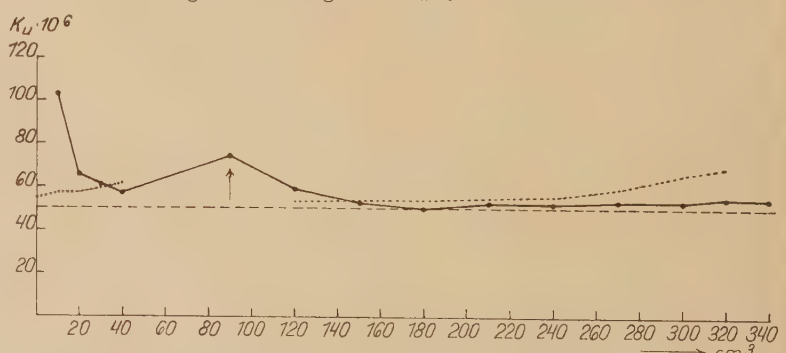


Fig. 9. Versuch 23. Wiederholung von Versuch 22 mit Filter anderer Durchlässigkeit. $3{,}381 \cdot 10^{-4}$ n KCl-Lösung.

Lösung auf dem Filter im Laufe der Ultrafiltration an. Der erste Wert für 0 ccm Ultrafiltrat ist gemessen, nachdem die Lösung $^1/_2$ Stunde auf dem Filter gestanden hatte, ohne daß die Ultrafiltration im Gange war. Die Leitfähigkeit der Lösung nimmt also schon beim Stehen in der Apparatur zu und wächst dann im Laufe der Ultrafiltration. Dies wiederholt sich, nachdem bei 90 ccm Ultrafiltrat neue Lösung zugegeben worden ist. Da sowohl $\varkappa_u$ wie $\varkappa_{a.F.}$ immer größer ist als $\varkappa_L$, muß aus der Apparatur Elektrolyt aufgenommen werden. Außerdem bildet sich bei jeder Zugabe von Lösung die obenerwähnte konzentriertere Bodenschicht auf dem Filter, denn nach jeder Zugabe von Lösung fällt $\varkappa_u$ unter den theoretischen Wert und steigt $\varkappa_{a.F.}$. Wenn die Bodenschicht eine gewisse Konzentration erreicht hat (in Fig. 9 bei 40 und 180 ccm Ultrafiltrat), steigt auch $\varkappa_u$. Wie gut die Werte reproduzierbar sind, zeigt der folgende

Versuch 24 (Fig. 10), bei dem das vorige Filter über Nacht in $CHCl_3$-gesättigtem H_2O gelegen hatte, dann ausgewaschen wurde usw., genau wie in Versuch 23.

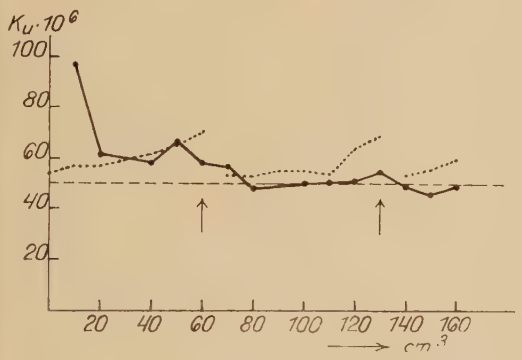


Fig. 10. Versuch 24. Mit demselben Filter wie Versuch 23. $3{,}381 \cdot 10^{-4}$ n KCl-Lösung.

Die $\varkappa_u$-Werte liegen anfangs wieder trotz Ausspülens des Filters mit Wasser und mit der ursprünglichen Lösung weit über dem theoretischen, den sie bei 80 ccm Ultrafiltrat erreichen. Der erste Wert von $\varkappa_{a.F.}$, wieder gemessen, nachdem die Lösung $^1/_2$ Stunde auf dem Filter gestanden, liegt wieder höher als der theoretische, dann steigt $\varkappa_{a.F.}$ wieder an über $\varkappa_u$. Dies wiederholt sich jedesmal, wenn neue Lösung auf das Filter gegeben wird (bei 60 und bei 125 ccm Ultrafiltrat). Auch in diesem Versuch ist sowohl $\varkappa_{a.F.}$ wie fast ausnahmslos $\varkappa_u$ größer als $\varkappa_L$. Das Ergebnis der Ultrafiltration der KCl-Lösungen läßt sich so zusammenfassen:

1. Bei allen Versuchen ergibt sich ein mittlerer Endwert von $\varkappa_u$, der $\varkappa_L$ sehr nahe kommt; meist liegt er um ein geringes höher. Prozentual ist die Abweichung bei den verdünnten Lösungen am höchsten.

2. Bei der konzentrierten KCl-Lösung sind die $\varkappa_u$-Werte zuerst zu niedrig, bei den verdünnten zu hoch, und zwar bei diesen fast 100 Proz.

3. Die Apparatur gibt trotz sehr sorgfältiger Vorbehandlung Elektrolyt an die Lösung ab. Dies folgt

a) aus der Zunahme von $\varkappa_{a.F.}$ beim Stehen der Lösung auf dem Filter ohne Ultrafiltration,

b) aus dem Anstieg von $\varkappa_{a.F.}$ im Laufe der Ultrafiltration nach jedesmaliger Zugabe von neuer Lösung,

c) aus der Tatsache, daß bei den Versuchen mit verdünnter KCl-Lösung sowohl $\varkappa_u$ wie $\varkappa_{a.F.}$ fast immer größer sind als $\varkappa_L$.

4. Bei der Ultrafiltration bildet sich auf dem Kollodiumfilter eine Bodenschicht höherer Konzentration. Denn bei den verdünnten KCl-Lösungen ist nur ganz selten $\varkappa_u$ gleich $\varkappa_{a.F.}$; vielmehr ist nach jedesmaliger Zugabe von neuer KCl-Lösung $\varkappa_{a.F.}$ zunächst kleiner als $\varkappa_u$, dann aber umgekehrt $\varkappa_{a.F.}$ größer als $\varkappa_u$, d. h. es findet, abgesehen davon, daß der Apparat Elektrolyt abgibt, eine Anreicherung von Elektrolyt auf dem Filter statt.

2. Filtration von HCl-Lösungen.

Zum Vergleich werden in Versuch 25, 26 und 27 drei HCl-Lösungen der angegebenen Normalität und Leitfähigkeit ultrafiltriert. Die HCl-Lösungen in Versuch 25 und 27 entsprechen in der Leitfähigkeit ungefähr den KCl-Lösungen in Versuch 21, Fig. 7, und in Versuch 22, 23 und 24 in Fig. 8, 9 und 10.

Vers.	Fig.	n	$\varkappa_L$
25	11	$11{,}65 \cdot 10^{-4}$	$496{,}1 \cdot 10^{-6}$
26	12	$4{,}368 \cdot 10^{-4}$	$188{,}3 \cdot 10^{-6}$
27	13	$1{,}165 \cdot 10^{-4}$	$51{,}37 \cdot 10^{-6}$

Wieder beginnen die konzentrierteren Lösungen in Fig. 11 und 12 mit zu kleinen $\varkappa_u$-Werten, die verdünntere Lösung (Fig. 13) mit einem wenig zu hohen $\varkappa_u$-Wert. Bei Versuch 25 und 26 nähert sich aber $\varkappa_u$ viel langsamer $\varkappa_L$ als bei den KCl-Lösungen und ist immer kleiner als $\varkappa_L$. Auch die $\varkappa_{a.F.}$-Werte sind fast immer kleiner als $\varkappa_L$.

Da die Leitfähigkeit des Ultrafiltrates so auffallend klein ausfällt, liegt es nahe, anzunehmen, daß die Salzsäure beim Ultrafiltrieren mit den unglasierten Teilen des Porzellanauf-

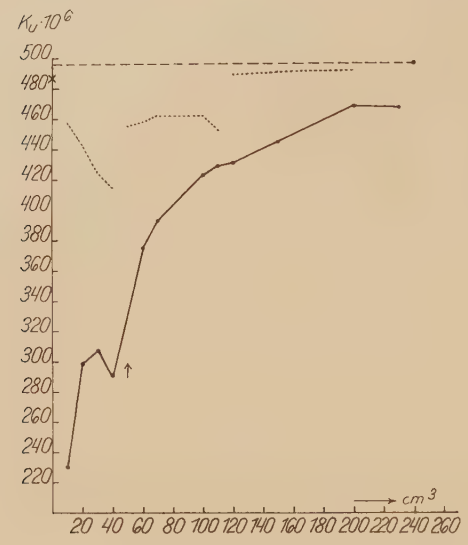


Fig. 11. Versuch 25. Ultrafiltration einer $1{,}165 \cdot 10^{-4}$ n HCl-Lösung.

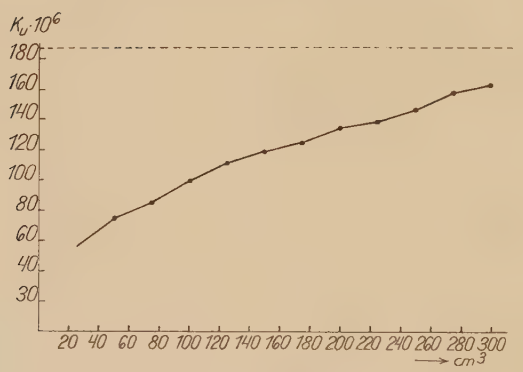


Fig. 12. Versuch 26. Ultrafiltration einer $4{,}368 \cdot 10^{-4}$ n HCl-Lösung.

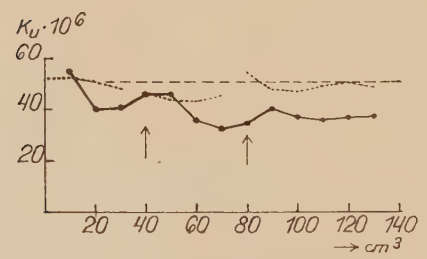


Fig. 13. Versuch 27. Ultrafiltration einer $1{,}165 \cdot 10^{-4}$ n HCl-Lösung.

satzes reagiert, daß also ein permutoider Austausch der H-Ionen der HCl durch Ca-Ionen stattgefunden hat. In der Tat gaben 100 ccm der gesammelten Ultrafiltrate von Versuch 26 nach dem Eindampfen eine deutliche Fällung mit Oxalat. Eine quantitative Bestätigung liefert die konduktometrische Titration, die im Sammelultrafiltrat eine Konzentration an freier Salzsäure von nur $2{,}074 \cdot 10^{-4}$ ergab gegenüber $4{,}368 \cdot 10^{-4}$ in der ursprünglichen HCl-Lösung. Nimmt man wie soeben an, daß die Differenz $2{,}294 \cdot 10^{-4}$ Gramm-Äquivalente zu $CaCl_2$ neutralisiert worden ist, so würde sich für die Leitfähigkeit des Sammelultrafiltrates gemäß

$$\begin{aligned} \varkappa_{u\,ber.} &= n_{HCl} \cdot 10^{-3} \cdot \Lambda_\infty^{HCl} + n_{CaCl_2} \cdot 10^{-3} \cdot \Lambda_\infty^{CaCl_2} \\ &= 2{,}074 \cdot 10^{-7} \cdot 424{,}5 + 2{,}294 \cdot 10^{-7} \cdot 135{,}5 \\ &= 119{,}1 \cdot 10^{-6} \end{aligned}$$

ergeben. Dieser Wert stimmt in der Tat mit der gemessenen Leitfähigkeit des Sammelultrafiltrates $119{,}5 \cdot 10^{-6}$ sehr gut überein.

Eine Ultrafiltration mit einer fast doppelt so hoch konzentrierten $7{,}059 \cdot 10^{-4}$ normalen Salzsäurelösung ergab ein ebenso gutes Resultat

$$\varkappa_{u\,ber.} = 281{,}2 \cdot 10^{-6}$$
$$\varkappa_{u\,gem.} = 282{,}2 \cdot 10^{-6}.$$

Auch nach 15stündigem Liegen der Porzellansiebplatte der Filtrationsapparatur in Salzsäure der Konzentration von Versuch 27 ließ sich die Anwesenheit von Ca-Ionen in der HCl-Lösung und eine Abnahme ihrer Leitfähigkeit um rund 10 Proz. feststellen. Eine andere mehrmals mit destilliertem Wasser ausgekochte glasierte Porzellansiebplatte zeigte dieselbe Erscheinung, wenn auch in geringerem Maße.

Zusammenfassend läßt sich über die Ultrafiltration von KCl- und HCl-Lösungen in der Apparatur von Zsigmondy, was den hier vor allem interessierenden Endwert angeht, folgendes sagen. Bei den KCl-Lösungen haben die Ultrafiltrate schon nach verhältnismäßig wenig Fraktionen eine konstant bleibende spezifische Leitfähigkeit erreicht, und zwar ziemlich genau die der ursprünglichen Lösung. Bei der Ultrafiltration von HCl-Lösungen nähern sich bei konzentrierteren Lösungen die Leitfähigkeiten der Ultrafiltrate weit langsamer einem Endwert als bei verdünnteren. Dieser Endwert ist besonders bei der verdünnten HCl-Lösung prozentual nicht unbeträchtlich kleiner als die Leitfähigkeit der ursprünglichen Lösung. Aller Wahrscheinlichkeit nach wird ein Teil der HCl zu $CaCl_2$ umgesetzt.

3. Ultrafiltration von Fe_2O_3Solen.

Versuch 28. Das zunächst verwandte Fe_2O_3-Sol *L*, hergestellt aus Liquor ferri oxychlorati dialysati (Merck) durch 14tägige Dialyse bei 60° im Cellophansack, enthielt 31,11 g Eisen und 1,262 g Chlor im Liter. Nach 5 Monaten Altern war seine Leitfähigkeit $1064{,}7 \cdot 10^{-6}$.

Vor der eigentlichen Ultrafiltration des Sols wurden rund 100 ccm vorher gewonnenes Ultra-

filtrat durch das in die Apparatur eingespannte Kollodiumfilter gesaugt; dann erfolgte, nach vorsichtigem Abwischen von Porzellanteilen und Filter mit Filtrierpapier, die Ultrafiltration des Sols unter Rühren (s. S. 258), und zwar in Fraktionen zu je 10 ccm. Den Verlauf zeigt die ausgezogene Linie von Fig. 14. Die gestrichelte Linie bezieht sich auf eine Wiederholung des Versuches. Wie man sieht, lassen sich die Messungen gut reproduzieren. Auffallend ist der anfänglich starke Abfall der Leitfähigkeit (besonders, wenn man berücksichtigt, daß das Filter vorher schon mit Ultrafiltrat ausgewaschen war) und der dann fast sprunghaft einsetzende schnelle Anstieg bis zu einem ziemlich konstanten Endwert. Jedenfalls erfolgt dieser Anstieg weit schneller als bei der HCl-Lösung ungefähr derselben Leitfähigkeit in Versuch 26. Besonders interessant ist der folgende

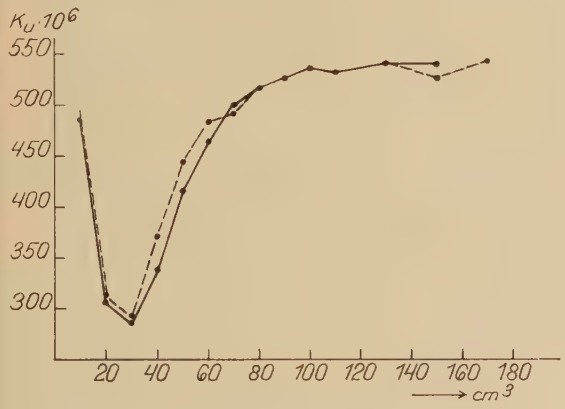


Fig. 14. Versuch 28.
Zwei Ultrafiltrationen desselben Fe_2O_3-Sols L.

Versuch 28a. Versuchsanordnung wie vorher, nur war das Kollodiumfilter vor der Ultrafiltration nicht wie beim vorigen Versuch mit Ultrafiltrat, sondern mit Wasser durchtränkt. Außerdem erfolgte die Ultrafiltration in den verschiedenen Versuchsreihen unter wechselndem Druck[6]). Bei einem Vakuum von 10 mm in der Saugflasche wurde eine Versuchsreihe auch ohne Rühren ausgeführt. Fig. 15 zeigt das Ergebnis.

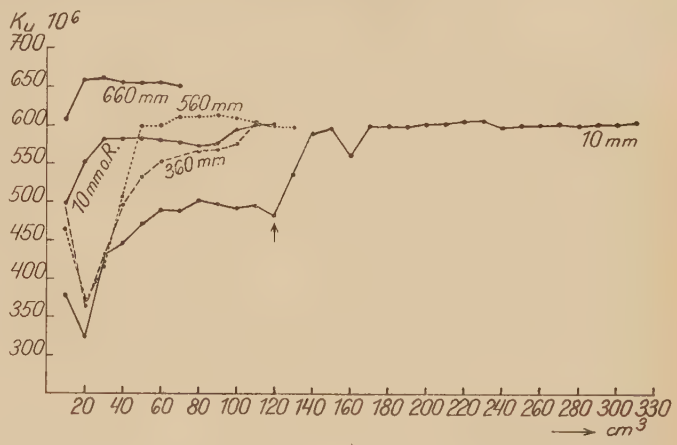


Fig. 15. Versuch 28a. Ultrafiltration von Fe_2O_3-Sol L bei verschiedenem Druck mit und ohne Rühren. (Die bei den Kurven angegebenen Zahlen bedeuten den Druck in der Saugflasche).

Wie man sieht, wird ein konstanter Endwert um so schneller erreicht, je geringer der Druck unter dem Filter. Bei 10, 360 und 560 mm stellt sich derselbe Endwert ein, bei 660 mm liegt der besonders schnell erreichte Endwert etwas höher. Auch die Reihe mit einem Druck von 10 mm und ohne Rühren führt auffallend schnell zu demselben erst genannten konstanten Endwert. In den beiden letzten Versuchsreihen fehlt auch der anfängliche starke Abfall. Nach Erzielung von 120 ccm Ultrafiltrat war, wie in dem Versuch bei 10 mm mit Rühren durch den Pfeil angegeben, neues Sol zugegeben worden.

Nach Sorum hergestellte und gut ausdialysierte Fe_2O_3-Sole einer Leitfähigkeit von der Größenordnung $70 \cdot 10^{-6}$ bis $80 \cdot 10^{-6}$ zeigen einen regelmäßigeren Verlauf der Ultrafiltration und schnell einen konstanten Endwert von rund $30 \cdot 10^{-6}$ bis $50 \cdot 10^{-6}$. Aber auch hier ließ sich im Ultrafiltrat Ca nachweisen.

Eine sorgfältige Analyse des Sammelultrafiltrates von Fe_2O_3-Sol L ergab eine Äquivalentkonzentration von

[6]) In einem weit größeren Druckbereich (1 bis 100 Atm.) haben J. W. McBain und W. L. Mc Clatchie [J. Amer. chem. Soc. **55**, 1315 (1933)] die Ultrafiltration eines Fe_2O_3-Sols ausgeführt. Dabei erwies sich die spezifische Leitfähigkeit der Ultrafiltrate als abhängig von der Geschwindigkeit der Ultrafiltration, also von der in der Zeiteinheit erhaltenen Menge Ultrafiltrat. Je langsamer die Ultrafiltration verlief, um so größer war die Leitfähigkeit des Ultrafiltrates. Bei der Extrapolation auf die Geschwindigkeit Null erhielten sie dieselbe Leitfähigkeit wie in einem Ultrafiltrat, das bis zum Einstellen des Gleichgewichtes durch eine Membran mit dem Sol in Berührung stand (vgl. die später besprochene Ausgleichultrafiltration). Bei langsamer Ultrafiltration, so schließen McBain und McClatchie, nähert sich die Leitfähigkeit des Ultrafiltrates der vom Donnan-Gleichgewicht verlangten, bei schneller Ultrafiltration ist die Leitfähigkeit kleiner als die der intermizellaren Flüssigkeit des Sols, weil dann auch der an H^+-Ionen arme Bereich in unmittelbarer Nachbarschaft des positiven Mizellions bei der Ultrafiltration miterfaßt wird.

$9{,}6 \cdot 10^{-4}$ H^+ $\quad$ $18{,}4 \cdot 10^{-4}$ Cl^-
$5{,}3 \cdot 10^{-4}$ Mn^{++}
$1{,}3 \cdot 10^{-4}$ NH_4^+
$2{,}2 \cdot 10^{-4}$ Ca^{++}

Ein mit diesen Mengenverhältnissen hergestelltes künstliches Ultrafiltrat zeigt bei der Ultrafiltration ganz ähnliche Kurven wie Fe_2O_3-Sol *L* in Versuch 28, Fig. 14. Daraus wäre zu schließen, daß die Schwierigkeiten bei der Ultrafiltration von Fe_2O_3-Solen in der Apparatur von Zsigmondy nicht an der Kolloidnatur der Sole liegen, sondern an einer chemischen Reaktion der Elektrolyte des Ultrafiltrates mit den Porzellanteilen des Ultrafiltrationsapparates. Es war also anzunehmen, daß bei Ausschaltung der Porzellanteile die Schwierigkeiten verschwinden würden. Dies wird bestätigt durch die Ultrafiltration mittels Kollodiumsäckchen in der Weise, wie von R. Wintgen und W. Hacker[7]) beschrieben.

II. Ultrafiltration durch Kollodiumsäckchen.

Die Säckchen waren hergestellt nach den im hiesigen Institut von W. Linnhoff[8]) gemachten Erfahrungen. Eine 5proz. Lösung von Nitrozellulose Nr. 19 höchst viskos 12 Proz. N (Fabrikbezeichnung) der Westfälisch-Anhaltischen Sprengstoff-A.-G. in gleichen Gewichtsteilen Alkohol und Äther lieferte zylindrische Säckchen von etwa 15 cm Länge und rund 4 cm Durchmesser, die in 2 Stunden unter einem hydrostatischen Druck von 80 bis 90 cm Wasser etwa 25 ccm Wasser durchließen. Bei Anwendung dieser Säckchen ändert sich beim Ultrafiltrieren die Leitfähigkeit weder bei KCl- noch bei HCl-Lösungen von einer Normalität zwischen $1 \cdot 10^{-4}$ und $1 \cdot 10^{-3}$.

Wie analytisch noch besonders nachgewiesen wurde, erleiden diese Elektrolytlösungen bei dieser Ultrafiltration auch keinerlei Veränderungen in der Zusammensetzung. Auch bei Fe_2O_3-Solen, seien es Liquorsole oder Sole nach Sorum, läßt die sehr schnell eintretende Konstanz der Leitfähigkeit der einzelnen Fraktionen nichts zu wünschen übrig, wie aus folgenden Zahlen der Tabelle I hervorgeht.

Versuch 29 und 30 ist mit Sol Sorum 1, und zwar 30 unter Rühren im Säckchen mit Hg-Abschluß der Luft ausgeführt.

Versuch 31 mit einem anderen Fe_2O_3-Sol Sorum 2.

Versuch 32 mit dem in Versuch 24 benutzten aus Liquor hergestellten Fe_2O_3-Sol L.

Tabelle I. Ultrafiltration von Fe_2O_3-Solen durch Kollodiumsäckchen.

Leitfähigkeit des Sols $\cdot 10^6$ zur Zeit des Versuches ...	Versuch 29 Sorum 1		Versuch 30 Sorum 1		Versuch 31 Sorum 2		Versuch 32 Sol L	
	70,17		70,61		189,8		1064,7	
	Fraktion ccm	$\varkappa \cdot 10^6$	Fraktion ccm	$\varkappa \cdot 10^6$	Fraktion ccm	$\varkappa \cdot 10^6$	Fraktion ccm	$\varkappa \cdot 10^6$
	15	61,47	12	61,81	25	181,8	10	839,5
	15	61,44	12	61,95	25	180,3	10	868,7
	15	62,03	12	62,03	25	179,8	10	870,1
	15	61,78	12	62,16	25	181,2	10	867,6
	15	61,80	12	62,00	150	174,5	10	868,0
	30	62,30	12	62,03	25	178,7	10	861,7
			40	61,94	25	181,6		
			10	61,84	25	175,5		
					10	181,0		

Tabelle II. Leitfähigkeit von Eisenoxydsolen und ihrer Ultrafiltrate nach der Methode von Zsigmondy ($\varkappa_{u.P.}$) und nach der Säckchenmethode ($\varkappa_{u.S.}$).

	Sorum 1	Sorum 2	Sol L
$\varkappa_{Sol} \cdot 10^6$ . . .	70,17	189,8	1064,7
$\varkappa_{u.P.} \cdot 10^6$ . . .	33,06	—	540,0
$\varkappa_{u.S.} \cdot 10^6$ . . .	61,95	178,1	826,6

In Tabelle II sind die Leitfähigkeiten der Eisenoxydsole ($\varkappa_{Sol}$) und ihrer Ultrafiltrate einmal nach der Methode mit dem Porzellantrichter von Zsigmondy ($\varkappa_{u.P.}$), dann nach der Säckchenmethode ($\varkappa_{u.S.}$) zusammengestellt. $\varkappa_{u.S.}$ ist erheblich größer als $\varkappa_{u.P.}$ und kommt $\varkappa_{Sol}$ ziemlich nahe.

Weil bei der Ultrafiltration in der Porzellanapparatur H-Ionen teilweise durch Ca-Ionen ersetzt werden, war damit zu rechnen, daß die $\varkappa_{u.S.}$-Werte höher ausfallen würden als die $\varkappa_{u.P.}$-Werte. Dagegen aber, daß die $\varkappa_{u.S.}$-Werte

[7]) Kolloid-Z. **61**, 335 (1932).
[8]) Kolloid-Z. **62**, 10 (1933).

wirklich die gesuchte wahre Leitfähigkeit der intermizellaren Flüssigkeit darstellen, erheben sich nicht von der Hand zu weisende Bedenken, wenn man die Wirkung des Donnan-Gleichgewichtes berücksichtigt. Unter seinem Einfluß muß der mizellare Anteil des Sols, bestehend aus Eisenoxyd-Mizellionen und kompensierenden Chlorionen, die intermizellare Salzsäure in höherer Konzentration in das Ultrafiltrat drängen, als sie in der intermizellaren Flüssigkeit vorhanden ist. Es ist sogar denkbar, daß gleichzeitig eine, wenn auch sehr langsam, fortschreitende Abnahme der Ladung der Eisenoxyd-Mizellionen unter hydrolytischer Abspaltung von HCl, also Membranhydrolyse eintritt. In diesem Zusammenhang seien einige längere Zeit zurückliegende gemeinsam mit K. Lins[9]) ausgeführte Versuche angeführt.

III. Beispiele für Ausgleich-Ultrafiltration.

Versuchsanordnung: In ein Reagenzglas (Durchmesser etwa 15 mm, Höhe etwa 80 mm) werden möglichst viele kleine Löcher geblasen; darüber wird ein gerade passendes Kollodiumsäckchen gezogen und oben am Glas mit Schnur gut befestigt. In die Öffnung des Reagenzglases wird durch Gummistopfen oder guten Schliff ein etwa 100 cm langes Glasrohr von ungefähr 2 bis 3 mm Weite befestigt und das Ganze in ein weites Glasrohr (Durchmesser etwa 30 mm) gesenkt, welches das zu ultrafiltrierende Sol enthält und mit einem Ablaßhahn versehen ist (Fig. 16). Ein nicht dicht schließender Kork am oberen Ende der Apparatur gibt den nötigen Halt. Durch die Wirkung des hydrostatischen Druckes des Sols im Außenzylinder sammelt sich das Ultrafiltrat in dem als Membranträger dienenden Reagenzglas. Da sich bei der Ultrafiltration auf der Membran keine Gallerte abscheidet, geht die Ultrafiltration ziemlich schnell vonstatten.

Im folgenden sind die mit dieser Methode, kurz Ausgleich-Ultrafiltration genannt, gewonnenen $\varkappa_u \cdot 10^4$-Werte gegenübergestellt den $\varkappa_u \cdot 10^4$-Werten, die sich mit demselben Sol nach der vorher angewandten Methode von Zsigmondy ergaben. Es wurden immer zwei Ausgleich-Ultrafiltrationen unmittelbar hintereinander ausgeführt. Bei der Zsigmondy-Ultrafiltration gelangten stets 350 bis 400 ccm Sol zur Anwendung; die einzelnen Fraktionen betrugen 20 ccm. Die Ultrafiltration wurde erst abgebrochen, wenn kein Tropfen Ultrafiltrat mehr zu gewinnen war.

[9]) K. Lins, Dissertation (Köln 1929).

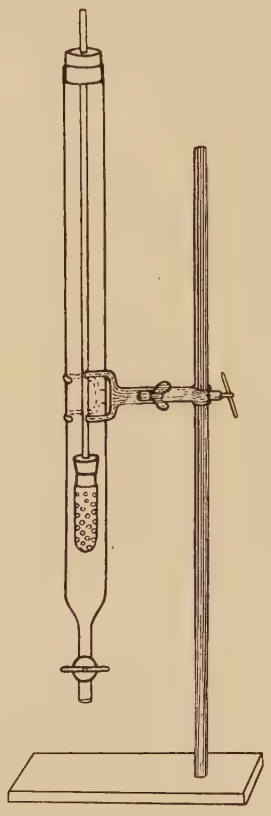


Fig. 16

Versuch 33. Alkalipeptisiertes TiO_2-Sol; $\varkappa_{Sol} \cdot 10^4 = 1{,}588$.

Ausgleich-Ultrafiltration 1,478; 1,484.

Ultrafiltration nach Zsigmondy 0,9632; 1,140; 1,217; 1,263; 1,268; 1,299; 1,315; 1,320; 1,315; 1,369; 1,403; 1,403; 1,472; 1,454; 1,484; 1,502.

Versuch 34. Cr_2O_3-Sol; $\varkappa_{Sol} \cdot 10^4 = 3{,}451$.

Ausgleich-Ultrafiltration 1,067; 1,076.

Ultrafiltration nach Zsigmondy 0,461; 0,549; 0,587; 0,609; 0,624; 0,619; 0,663; 0,693; 0,698; 0,709; 0,716; 0,721; 0,782; 0,807; 0,788; 0,807; 0,813; 0,847; 0,867; 0,888; 0,925; 0,979.

Versuch 35. Fe_2O_3-Sol; $\varkappa_{Sol} \cdot 10^4 = 5{,}072$.

Ausgleich-Ultrafiltration 2,856; 2,811.

Ultrafiltration nach Zsigmondy 1,551; 1,889; 1,988; 2,020; 2,045; 2,020; 2,079; 2,079; 2,079; 2,156; 2,147; 2,147; 2,182; 2,218; 2,386.

Bei der Ultrafiltration nach Zsigmondy ist kein deutliches Anhalten bei einem einigermaßen konstanten $\varkappa_u$-Wert zu erkennen. Soviel aber geht aus den Messungen hervor: die $\varkappa_u$-Werte nach der Ausgleich-Ultrafiltration stimmen sehr gut untereinander überein, sie liegen aber

erheblich höher als die nach der Methode von Zsigmondy genau wie bei der Säckchen-Ultrafiltration von Tabelle I und II, S. 268.

Bemerkenswert ist, daß sich die Leitfähigkeit des ursprünglichen Cr_2O_3-Sols additiv zusammensetzt aus der Menge und Leitfähigkeit des bei der Ausgleich-Ultrafiltration erhaltenen Ultrafiltrates im Reagenzglas und des außen entstandenen eingeengten Sols, wie aus folgenden Zahlen hervorgeht:

	ccm	gemessen	berechnet
Ursprüngliches Sol	150	3,451	3,407
Ultrafiltrat . . .	48	1,056	
Eingeengtes Sol .	102	4,513	

Nach der Ultrafiltration wurden Ultrafiltrat und eingeengtes Sol wieder gemischt; die Leitfähigkeit dieser Mischung $3{,}465 \cdot 10^{-4}$ stimmt mit der des ursprünglichen Sols gut überein. Ob aber das nach der Ausgleich-Ultrafiltration gewonnene Ultrafiltrat identisch ist mit der intermizellaren Flüssigkeit des Sols, ist damit noch nicht gesagt; dagegen spricht, wie schon erwähnt, die Wirkung des Donnan-Gleichgewichtes, die einen zu hohen Wert veranlassen müßte. Der Ausfall des Versuches spricht aber gegen nennenswerte Änderung des Aufbaues und der Ladung der Mizellionen durch Membranhydrolyse bei dieser Art der Ausgleich-Ultrafiltration. Sie würde beim Mischen von Ultrafiltrat und eingeengtem Sol nicht sofort wieder rückgängig werden.

IV. Ultrafiltration durch Kollodiumsäckchen und Donnan-Gleichgewicht.

1. Herstellung und Zusammensetzung der verwandten Sole.

Zu einem klaren Ergebnis führten endlich die folgenden gemeinsam mit H. Kolling[10]) unter Anwendung von Kollodiumsäckchen ausgeführten Ultrafiltrationen an Fe_2O_3-Solen. Dabei bedienten wir uns der S. 268 erwähnten Versuchsanordnung von Wintgen und Hacker. Die Sole wurden hergestellt nach der Methode von C. H. Sorum durch Eintropfen von je 80 ccm molarer $FeCl_3$-Lösung in 1 Liter siedendes Wasser. Das so gewonnene Ausgangssol befreiten wir, da bei der Dialyse in Säckchen aus Cellophan oder dgl. die Sole nach der Dialyse immer geringe Mengen aus diesen Membranen stammende organische Substanz enthalten, von kristalloid gelösten Eisenverbindungen und vom größten Teil der gebildeten Salzsäure durch Einengen mit dem Zigmondyschen Ultrafiltrationsapparat auf einem Kollodiumfilter und wiederholtes Verdünnen und Wiederultrafiltrieren des Konzentrates unter Rühren. Dabei wurde das Ultrafiltrat schließlich vollkommen eisenfrei und auch relativ arm an Salzsäure. Vor Ausführung der Messungen blieben die Sole IA, IIA und IIIA, da ihre Leitfähigkeit mit der Zeit zunächst schnell zunahm, längere Zeit stehen, um zu altern. Die Sole IB, IC; IIB, IIC; IIIB, IV und 6 wurden durch ein- bis zweitägiges Erhitzen am Rückflußkühler auf 65 bis 70° künstlich gealtert. Sol V wurde zur Alterung 9 Stunden am Rückflußkühler gekocht, dann nochmals im Zsigmondyschen Apparat konzentriert und schließlich mit Wasser verdünnt. Es war nicht wie die übrigen Sole braun, sondern rot gefärbt. Alle Sole wurden dauernd im Thermostaten bei 25° aufbewahrt. Auch die künstlich gealterten Sole können dabei ihre Leitfähigkeiten noch ändern, im Höchstfall in 3 Monaten Zunahme um 7,3 Proz. bei Sol V.

In Tabelle III ist die Zusammensetzung der Sole angegeben. Es bedeuten m_1 und m_2 die Mole Fe_2O_3 und die Grammatome Cl im Liter Sol, Cl/Fe das Verhältnis Cl : Fe in Grammatomen.

Tabelle III. Zusammensetzung der Fe_2O_3-Sole nach Sorum.

Sol	$m_1 \cdot 10^2$	$m_2 \cdot 10^3$	$Cl/Fe \cdot 10^2$
IA, IB, IC . .	4,624	3,046	3,294
IIA, IIB, IIC .	8,760	6,086	3,474
IIIA, IIIB . .	9,482	5,387	2,481
IV	14,518	10,305	3,549
V	8,766	4,783	2,728
6	8,870	3,517	1,983

2. Bestimmung der H^+- und Cl^--Aktivitäten der Sole.

In diesen Fe_2O_3-Solen maßen wir mit der Glas- und außerdem teilweise auch mit der Chinhydronelektrode die Aktivität a_H der Wasserstoffionen und mit der Ag—AgCl-Elektrode die Aktivität a_{Cl} der Chlorionen, siehe Tabelle IV.

Bei der Anwendung der Wasserstoffelektrode zur Messung der H-Aktivität war kein wohldefiniertes Potential zu erhalten; bei der Chinhydronelektrode dauerte die Einstellung eines konstanten Potentials durchschnittlich 1 Stunde, bei der Glaselektrode meist nur 10 bis 15 Minuten, bei der Ag—AgCl-Elektrode durchschnittlich 20 Minuten. Die durchschnittlichen Abweichungen der einzelnen a_H-Werte von ihrem Mittelwert waren bei Anwendung der Glaselektrode bei Sol 6 am kleinsten, nämlich $\pm$ 0,7 Proz., bei

[10]) H. Kolling, Dissertation (Köln 1935).

Tabelle IV. Die gemessenen Werte der Aktivität der Wasserstoff- und Chlorionen, der spezifischen Leitfähigkeit der Sole und der Wanderungsgeschwindigkeit der Mizellionen in Fe_2O_3-Solen.

Sol	$a_{HGl.} \cdot 10^4$	$a_{HCh} \cdot 10^4$	$a_{Cl} \cdot 10^4$	$\varkappa_s \cdot 10^6$	v_m
IA	3,823		9,015	223,5	39,2
IB	4,875		9,795	278,5	
IC	4,765	4,631	11,12	295,7	38,4
IIA	3,673		12,16	270,4	40,3
IIB	6,919		16,39	448,0	
IIC	7,609	7,388	17,65	482,4	37,4
IIIA	2,053		8,585	165,3	38,4
IIIB	4,659	4,550	12,35	311,8	36,9
IV	6,772	6,398	18,23	465,0	38,2
V	6,928	6,684	14,49	406,8	38,2
6	1,669	1,654	8,017	144,0	38,7*)

*) Unter Benutzung einer etwas unsicheren Messung von Biermann[4]).

Sol IIIA am größten, nämlich $\pm$ 2,5 Proz. Die kleinsten und größten Abweichungen der a_{Cl}-Werte vom Mittelwert lagen zwischen $\pm$ 0,4 Proz. bei Sol IIB und $\pm$ 2,3 Proz. bei Sol IIIA. Die Werte der Chinhydronelektrode liegen immer etwas tiefer als die der Glaselektrode, wie das übrigens auch weiter unten bei reinen HCl-Lösungen beobachtet wurde [Einzelheiten siehe H. Kolling[10])].

Tabelle IV enthält ferner unter $\varkappa_s$ die gemessenen spezifischen Leitfähigkeiten der Fe_2O_3-Sole zur Zeit der potentiometrischen Messungen, sowie unter v_m die Wanderungsgeschwindigkeiten ihrer Mizellionen im Leitfähigkeitsmaß, gemessen nach der Methode der wandernden Grenze in der Versuchsanordnung von W. Hacker[11]) [Einzelheiten siehe H. Kolling[10])].

3. Berechnung der spezifischen Leitfähigkeit der Sole aus der Konzentration (Aktivität) und Wanderungsgeschwindigkeit ihrer Ionen.

Die in Tabelle IV enthaltenen Meßdaten bieten zunächst die Möglichkeit, zu prüfen, ob sich die Leitfähigkeit unserer Sole, wie die eines gewöhnlichen Elektrolyten, aus der Zahl und Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen berechnen läßt. In unseren Fe_2O_3-Solen enthält die intermizellare Flüssigkeit als einzigen Elektrolyten Salzsäure, der mizellare Anteil besteht aus Fe_2O_3-Mizellionen und den ihre Ladung kompensierenden Cl^--Ionen. Die Sole enthalten also außer Mizellionen nur H^+- und Cl^--Ionen; die letzten sind zum Teil intermizellare, zum Teil kompensierende Chlorionen. Im folgenden wird vorausgesetzt, daß die gemessenen a_H-Werte von Tabelle IV die Aktivität der intermizellaren H^+-Ionen, die gemessenen a_{Cl}-Werte die Aktivität der Summe der kompensierenden und intermizellaren Cl^--Ionen darstellen. Wir führen folgende Bezeichnung ein, wobei durch die Indizes H, Cl, m gekennzeichnet wird, ob es sich um H^+-, Cl^-- oder Mizellionen handelt:

$\varkappa_s$ = Spezifische Leitfähigkeit des Sols,

c_H, c_{Cl}, c_m = Konzentration in Grammäquivalenten pro Liter,

v_{H_∞}, v_{Cl_∞}, v_{m_∞} = Wanderungsgeschwindigkeit im Leitfähigkeitsmaß bei unendlicher Verdünnung.

Nach Tabelle IV ist a_{Cl} bei Sol IV am größten, aber nur von der Größenordnung $2 \cdot 10^{-3}$. Für eine angenäherte Rechnung kann man daher unsere Sole noch als ideal verdünnt ansehen. Dann gilt

$$\varkappa_{s\,ber.} = \{c_H \cdot v_{H_\infty} + c_{Cl} \cdot v_{Cl_\infty} + c_m \cdot v_{m_\infty}\} \cdot 10^{-3}. \quad (1)$$

Wegen Elektroneutralität muß sein

$$c_H + c_m = c_{Cl}$$
$$c_m = c_{Cl} - c_H \text{ ; in (1)}$$
$$\varkappa_{s\,ber.} = \{c_H \cdot v_{H_\infty} + c_{Cl} \cdot v_{Cl_\infty} + (c_{Cl} - c_H) \cdot v_{m_\infty}\} \cdot 10^{-3}. \quad (2)$$

Da die Sole als ideal verdünnt angesehen werden, ist ferner

$$\left.\begin{aligned} c_H &= a_H \\ c_{Cl} &= a_{Cl} \\ v_{m_\infty} &= v_m \end{aligned}\right\} \text{ aus Tab. IV,}$$

wo v_m den im Sol selbst gemessenen Wert der Wanderungsgeschwindigkeit bedeutet.

$$\varkappa_{s\,ber.} = \{a_H \cdot v_{H_\infty} + a_{Cl} \cdot v_{Cl_\infty} + (a_{Cl} - a_H) \cdot v_m\} \cdot 10^{-3}. \quad (3)$$

Zur Rechnung wurden die mit der Glaselektrode gemessenen a_H-Werte aus Tabelle IV benutzt, als v_m-Werte der Sole IB und IIB die

[11]) W. Hacker, Über die Anwendung der Kohlrausch-Weberschen Theorie der wandernden Grenze bei Lösungen mehrerer Elektrolyte und bei kolloiden Lösungen. Kolloid-Beih. **41**, 147 (1935).

der Sole IC und IIC. Nach A. A. Noyes und K. G. Falk[12]) $v_{H_\infty} = 350$; $v_{Cl_\infty} = 75{,}8$.

Tabelle V. Gemessene und nach (3) berechnete spezifische Leitfähigkeit von Fe_2O_3-Solen.

Sol	$a_{Cl} \cdot 10^4$	$\varkappa_s \cdot 10^6$ gemessen	$\varkappa_s \cdot 10^6$ berechnet	$\%\, \Delta s$
6	8,017	144,0	143,8	+ 0,1
IIIA . .	8,585	165,3	162,0	+ 2,0
IA . . .	9,015	223,5	222,5	+ 0,4
IB . . .	9,795	278,5	263,8	+ 5,3
IC . . .	11,12	295,7	275,5	+ 6,8
IIA . .	12,16	270,4	254,9	+ 5,7
IIIB . .	12,35	311,8	285,1	+ 8,6
V . . .	14,49	406,8	381,2	+ 6,3
IIB . .	16,39	448,0	401,8	+ 10,3
IIC . .	17,65	482,4	437,7	+ 9,3
IV . . .	18,23	465,0	419,0	+ 12,0

In Tabelle V sind für die nach steigenden Werten a_{Cl} geordneten Sole die nach (3) berechneten Werte den gemessenen aus Tabelle IV gegenübergestellt. Unter $\%\, \Delta s$ sind die Abweichungen in Prozent der gemessenen $\varkappa_s$-Werte angegeben.

Diese Abweichungen sind überall positiv und wachsen mit steigendem a_{Cl}. Das deutet darauf hin, daß die Sole als nicht ideal verdünnt angesehen werden können, d. h. daß eine noch bessere Übereinstimmung zu erzielen ist bei Berücksichtigung der interionischen Kräfte, also der Aktivitätskoeffizienten und der Leitfähigkeitskoeffizienten. Bezeichnet man diese mit f_a und f_λ, so geht (1) über in

$$\varkappa_{s\,ber.} = \left\{ \frac{a_H}{f a_H} \cdot v_{H_\infty} \cdot f\lambda_H + \frac{a_{Cl}}{f a_{Cl}} \cdot v_{Cl_\infty} \cdot f\lambda_{Cl} + \frac{a_m}{f a_m} \cdot v_{m_\infty} \cdot f\lambda_m \right\} \cdot 10^{-3}, \text{ wo} \tag{4}$$

$$f_\lambda \cdot v_\infty = v, \tag{5}$$

die Wanderungsgeschwindigkeit in der vorliegenden Konzentration bedeutet, v_m also die gemessene Wanderungsgeschwindigkeit der Mizellionen.

Für eine strenge Rechnung wäre also die Kenntnis der Aktivitäts- und Leitfähigkeitskoeffizienten nach Debye-Hückel erforderlich. Da aber, abgesehen von anderen Schwierigkeiten, die Debye-Hückelsche Theorie auf die hochwertigen und großen Mizellionen nicht ohne weiteres anwendbar ist, wollen wir ein n-fach geladenes Mizellion wie n einfach geladene Mizellionen behandeln. Diese Vereinfachung ist sicher nicht korrekt. Jedenfalls aber ist so eine bessere Annäherung an die Wirklichkeit zu erwarten als bei der vorigen Rechnung, bei der Aktivitäts- und Leitfähigkeitskoeffizienten gleichgesetzt wurden. — Nach Debye-Hückel ist für einen Elektrolyten, der nur aus einwertigen Ionen besteht, der Aktivitätskoeffizient bei 25° für jede Ionenart

$$\log f_a = -0{,}358 \sqrt{\Gamma},$$

wo in unserem Falle unter der soeben eingeführten Voraussetzung

$$\Gamma = c_H + c_{Cl} + c_m; \text{ da}$$
$$c_H + c_m = c_{Cl},$$
$$\Gamma = 2\, c_{Cl}; \text{ also}$$
$$\log f_a = -0{,}505 \sqrt{c_{Cl}}. \tag{6}$$

Dadurch ist in (4)

$$f a_H = f a_{Cl} = f a_m = f a$$

bestimmt, und (4) wird mit (5) zu

$$\varkappa_{s\,ber.} = \frac{1}{f_a} \{a_H \cdot v_H + a_{Cl} \cdot v_{Cl} + a_m \cdot v_m\} \cdot 10^{-3}; \text{ mit}$$

$$a_m = a_{Cl} - a_H$$

$$\varkappa_{s\,ber.} = \frac{1}{f_a} \{a_H \cdot v_H + a_{Cl} \cdot v_{Cl} + (a_{Cl} - a_H)\, v_m\} \cdot 10^{-3}. \tag{7}$$

Nun sind aber nicht die nach (6) zur Berechnung von f_a nötigen Konzentrationen c gemessen, sondern die Aktivitäten a. Zur Ermittelung von f_a verfuhren wir daher so. Für den bei unseren Messungen in Betracht kommenden Konzentrationsbereich zwischen 1 und $20 \cdot 10^{-4}$ wurden nach (6) und

$$a = f_a \cdot c_{Cl} \tag{8}$$

zusammengehörige Werte von f_a, c und a berechnet. Trägt man dann fa gegen a auf, so läßt sich der zu jedem vorliegenden gemessenen a-Wert gehörige f_a-Wert finden (s. Tabelle VI).

Zur Bestimmung von v_H und v_{Cl} wurden die Messungen von H. C. Parker[13]) an Salzsäurelösungen benutzt (s. Tabelle VII). Trägt man Λ_c in Abhängigkeit von $\sqrt{a}$ auf, so erhält man ziemlich genau eine Gerade, aus der man nun für jeden gemessenen a_{Cl}-Wert das dazu gehörige Λ_c entnehmen kann.

Mit den Werten von Noyes und Falk (l. c.)

$$v_{Cl_\infty} = 75{,}8; \quad v_{H_\infty} = 350{,}0$$

[12]) A. A. Noyes und K. G. Falk, J. Amer. chem. Soc. **34**, 479 (1912).

[13]) H. C. Parker, J. Amer. chem. Soc. **45**, 2017 (1923).

Tabelle VI. Gemessene und nach (7) berechnete spezifische Leitfähigkeit von Fe_2O_3-Solen.

Sol	$a_{Cl} \cdot 10^4$	f_a	v_H	v_{Cl}	v_m	$\varkappa_s \cdot 10^6$ gemessen	$\varkappa_s \cdot 10^6$ berechnet	% Δs
6	8,017	0,967	347,3	75,2	38,7	144,0	147,7	— 2,6
IIIA	8,585	0,966	347,1	75,2	38,4	165,3	166,6	— 0,8
IA	9,015	0,965	347,0	75,2	39,2	223,5	228,8	— 2,4
IB	9,795	0,964	346,9	75,1	(38,4)	278,5	271,3	+ 2,6
IC	11,12	0,961	346,6	75,0	38,4	295,7	284,0	+ 4,0
IIA	12,16	0,959	346,4	75,0	40,3	270,4	263,4	+ 2,6
IIIB	12,35	0,959	346,4	75,0	36,9	311,8	294,5	+ 5,5
V	14,49	0,956	345,9	74,9	38,2	406,8	394,4	+ 3,0
IIB	16,39	0,953	345,6	74,8	(37,4)	448,0	416,7	+ 7,0
IIC	17,65	0,951	345,4	74,8	37,4	482,4	454,7	+ 5,7
IV	18,23	0,950	345,2	74,8	38,2	465,0	435,7	+ 6,3

Tabelle VII. Äquivalentleitfähigkeit von HCl-Lösungen nach H. C. Parker sowie die daraus berechneten Aktivitätskoeffizienten und Aktivitäten.

c	Λ_c	f_a	a
$20 \cdot 10^{-4}$	419,9	0,949	$18,98 \cdot 10^{-4}$
$10 \cdot 10^{-4}$	422,0	0,964	$9,64 \cdot 10^{-4}$
$9 \cdot 10^{-4}$	422,3	0,966	$8.69 \cdot 10^{-4}$
$7 \cdot 10^{-4}$	422,9	0,970	$6,79 \cdot 10^{-4}$
$5 \cdot 10^{-4}$	423,7	0,974	$4,87 \cdot 10^{-4}$

ergibt sich dann

$$v_{Cl} = \Lambda_c \frac{75,8}{425,8}; \quad v_H = \Lambda_c \frac{350}{425,8}. \qquad (9)$$

Setzt man diese und die Werte v_m aus Tabelle IV in (7) ein, so erhält man die in Tabelle VI unter $\varkappa_{s\,ber.}$ angegebenen Werte. Die prozentualen Abweichungen gegenüber den gemessenen Werten sind jetzt etwa nur halb so groß wie die ohne Aktivitätskoeffizienten berechneten in Tabelle V, eine befriedigende Übereinstimmung, wenn man die gemachten Vereinfachungen berücksichtigt.

4. Berechnung der Leitfähigkeiten der Ultrafiltrate auf Grund des Donnan-Gleichgewichtes.

Wie früher erwähnt, wurden die Sole durch Kollodiumsäckchen unter Benutzung der Apparatur von Wintgen und Hacker (l. c.) ultrafiltriert, nachdem vorher die Versuchsanordnung durch Ultrafiltration einer HCl-Lösung von ungefähr der Leitfähigkeit des Sols IA auf ihre Brauchbarkeit geprüft worden war. Nach Tabelle VIII ergibt sich dabei schnell eine konstante Leitfähigkeit des Ultrafiltrates, die mit der Leitfähigkeit der angewandten HCl-Lösung übereinstimmt.

Vor der Ultrafiltration jedes Fe_2O_3-Sols wurden die Säckchen in der Apparatur durch

Tabelle VIII. Ultrafiltration von HCl-Lösung nach Wintgen und Hacker.

$\varkappa$ der HCl-Lösung vor der Ultrafiltration gleich $210,2 \cdot 10^{-6}$

Fraktion	Zeit	ccm Ultrafiltrat	$\varkappa \cdot 10^6$
1	15.35	7	184,8
2	15.55	7	205,1
3	16.10	7	209,0
4	16.30	7	209,4
5	16.55	7	209,8
6	17.35	15	209,7
7	18.00	7	210,1
8	18.20	7	209,8
9	18.40	7	210,0

Filtration von H_2O sorgfältig ausgewaschen. In der folgenden Tabelle IX, welche die Meßdaten enthält, steht an der Spitze bei jedem Sol unter $\varkappa_0$ die spezifische Leitfähigkeit der letzten Filtratfraktion beim Auswaschen mit H_2O, unter $\varkappa_s$ die ursprüngliche Leitfähigkeit des Sols zur Zeit der Ultrafiltration[14]), unter $\varkappa_u$ und ccm die Leitfähigkeit und das Volumen jeder Fraktion des Ultrafiltrates der Fe_2O_3-Sole; außerdem ist meist noch die Zeit angegeben. Die mit × versehenen Messungen sind am folgenden Tage ausgeführt; hier lief die Ultrafiltration also über Nacht. Die Ultrafiltrationen sind wie auch alle potentiometrischen Messungen gemeinsam mit Kolling ausgeführt, nur die Ultrafiltration und Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit der Mizellionen von Sol 6 in Tabelle IX gemeinsam mit Biermann.

[14]) Die $\varkappa_s$-Werte in Tabelle IX stimmen nicht mit den früheren in Tabelle IV, V und VI überein, weil die Ultrafiltrationen zu einer anderen Zeit ausgeführt wurden als die potentiometrischen Messungen. In der Zwischenzeit hatte sich die Leitfähigkeit trotz Aufbewahren im Thermostaten etwas geändert, s. o.

Tabelle IX.

Ultrafiltration von Fe_2O_3-Solen nach Wintgen und Hacker. Spezifische Leitfähigkeit $\varkappa_u$ der einzelnen Fraktionen.

	Sol IA $\varkappa_0 \cdot 10^6 = 1{,}59$ $\varkappa_s \cdot 10^6 = 225{,}8$		Sol IB $\varkappa_0 \cdot 10^6 = 1{,}50$ $\varkappa_s \cdot 10^6 = 278{,}5$			Sol IIC $\varkappa_0 \cdot 10^6 = 1{,}29$ $\varkappa_s \cdot 10^6 = 500{,}2$			Sol IIIB $\varkappa_0 \cdot 10^6 = 1{,}10$ $\varkappa_s \cdot 10^6 = 317{,}1$			Sol IV $\varkappa_0 \cdot 10^6 = 1{,}21$ $\varkappa_s \cdot 10^6 = 491{,}4$			Sol V $\varkappa_0 \cdot 10^6 = 1{,}28$ $\varkappa_s \cdot 10^6 = 427{,}9$			Sol 6 $\varkappa_s \cdot 10^6 = 144{,}39$
Fraktion	ccm	$\varkappa_u \cdot 10^6$	Zeit	ccm	$\varkappa_u \cdot 10^6$	Zeit	ccm	$\varkappa_u \cdot 10^6$	Zeit	ccm	$\varkappa_u \cdot 10^6$	Zeit	ccm	$\varkappa_u \cdot 10^6$	Zeit	ccm	$\varkappa_u \cdot 10^6$	ccm	$\varkappa_u \cdot 10^6$
1	7	—	11^{20}	7	—	14^{30}	7	—	14^{05}	7	—	12^{00}	7	—	13^{30}	7	—	18	120,2
2	7	238,8	11^{50}	7	306,2	15^{10}	7	—	14^{40}	7	—	12^{40}	7	—	14^{00}	7	—	18	141,3
3	7	246,6	12^{10}	7	309,6	15^{50}	7	535,3	15^{15}	7	351,3	13^{20}	7	525,3	14^{30}	7	459,3	18	141,3
4	15	247,6	12^{30}	7	—	16^{35}	7	533,8	15^{55}	7	349,2	14^{00}	7	522,1	15^{00}	7	458,7	18	140,3
5	15	247,6	13^{00}	7	307,7		7	531,4	16^{30}	7	347,1	14^{40}	7	520,6	15^{40}	7	457,4	18	140,1
6	15	246,0	13^{20}	7	306,5	17^{30}	7	529,0	17^{05}	7	345,3	15^{25}	7	519,6	16^{30}	7	455,4	210	140,3
7	15	246,6	13^{45}	7	303,4	18^{00}	7	526,5	17^{45}	7	343,5	16^{00}	7	519,3	17^{15}	7	455,4		
8	15	238,8	14^{45}	15	294,7	18^{35}	7	524,2	$14^{00}+$	85	331,9	16^{45}	7	518,1	18^{00}	7	453,7		
9	15	237,8	15^{05}	7	295,1	19^{05}	7	522,0				17^{30}	7	516,8	$14^{00}+$	85	438,2		
10			15^{45}	15	295,6	$14^{00}+$	110	505,1				$14^{00}+$	75	501,1					
11			16^{55}	15	293,9														
$\varkappa_u$ ber. $\cdot 10^6$	255,7			301,6			508,8			331,2			487,4			438,8		158,7
$\varkappa_u$* ber. $\cdot 10^6$	251,0			312,2			540,8			350,4			518,7			453,6		155,6

5. Die Änderung der Leitfähigkeit des Ultrafiltrates im Laufe der Ultrafiltration.

In Tabelle IX sind wieder die ersten Ultrafiltrate durch noch am und im Säckchen haftendes Wasser verdünnt, ihre Leitfähigkeit ist deshalb meist nicht gemessen. In den weiteren Fraktionen fällt dann die Leitfähigkeit ab (auffallend wenig bei Sol 6). Dieser Abfall wird erklärlich, wenn man sich die Konzentrationsverschiebung klar macht, die im Laufe der Ultrafiltration nach der Methode von Wintgen und Hacker im Sol und daher auch im Ultrafiltrat eintreten.

Bei dieser Methode fließt in dem Maße, wie Ultrafiltrat durch die Membran des Säckchens tritt, unverändertes Sol zum Sol im Säckchen. Das zufließende Solvolumen ist gleich dem gleichzeitig die Säckchenmembran passierenden Volum des Ultrafiltrates. Das Ultrafiltrat fließt von der Säckchenwand nicht sofort ab, sondern bleibt zunächst in Tropfen an der Säckchenwand hängen und fällt erst dann in gewissen Zeitabständen portionsweise in das Vorratsgefäß. Sobald in diesem sich genügende Portionen gesammelt haben, hebern sie als Fraktion 1 in das Leitfähigkeitsgefäß über. Ebenso setzt sich jede folgende Fraktion aus zahlreichen Einzelportionen zusammen. Der folgenden Berechnung der zu erwartenden Konzentrationsverschiebungen des Sols im Säckchen und somit auch des Ultrafiltrates sind 2 Voraussetzungen zugrunde gelegt. Sie werden in Wirklichkeit nur annähernd erfüllt sein, genügen aber für eine orientierende Rechnung.

1. Das zufließende ursprüngliche Sol mischt sich gleichmäßig mit dem Sol im Säckchen. (Da die Membran für die Mizellionen undurchlässig ist, nimmt deren Zahl und Konzentration und damit auch Zahl und Konzentration der kompensierenden Chlorionen im Säckchen während der Ultrafiltration ständig zu.)

2. Jede von der Säckchenwand in das Vorratsgefäß abtropfende oder abfließende Solportion ist in dem Augenblick des Abtropfens oder Abfließens im Donnan-Gleichgewicht mit dem in diesem Augenblick im Säckchen vorhandenen Sol. (Bei den hier ultrafiltrierten Fe_2O_3-Solen enthält die intermizellare Flüssigkeit, also auch das Ultrafiltrat, nur HCl, mithin nur H^+- und Cl^--Ionen.)

Es sei: V und v das konstante Volumen des Säckcheninhaltes und das als konstant angenommene Volumen einer Portion des Ultra-

filtrates bzw. einer Portion des zufließenden Sols, gemessen in Litern.

h, c und H, C Konzentration und Menge der H- und Cl-Ionen des Sols im Säckchen in dem Augenblick, in dem eine Portion von jeweils v Litern Ultrafiltrat vom Säckchen abfließt. Dabei ist Konzentration und Menge der Cl-Ionen wieder gleich der Summe von Konzentration und Menge der intermizellaren und kompensierenden Cl-Ionen.

h_U, c_U und H_U, C_U Konzentration und Menge der H- und Cl-Ionen im Ultrafiltrat.

H_z, C_z Die während der Ultrafiltration jeder Portion zufließende und für jede Portion gleichbleibende Menge H- und Cl-Ionen.

Die Mengen sind überall in Grammatomen gemessen. Die Indizes 0, 1, 2, 3 ... n beziehen sich auf das ursprüngliche Sol und die Portionen 1, 2, 3 ... n. Überall werden vereinfachend Aktivität und Konzentration gleichgesetzt.

$$c_U = h_U \tag{10}$$

$$C_U = H_U \tag{11}$$

$$c \cdot h = c_U \cdot h_U = h_U^2 \tag{12}$$

$$\frac{C \cdot H}{V^2} = \frac{H_U^2}{v^2} \tag{13}$$

$$C \cdot H = H_U^2 \frac{V^2}{v^2} \tag{14}$$

$$C_n H_n = H_{U_n}^2 \frac{V^2}{v^2} \tag{15}$$

$$C_{n-1} \cdot H_{n-1} = H_{U_{n-1}}^2 \frac{V^2}{v^2} \tag{16}$$

$$C_{n-1} + C_z = C_U + H_{U_n};\ H_{n-1} + H_z = H_n + H_{U_n} \tag{17}$$

$$C_n = C_{n-1} + C_z - H_{U_n};\ H_n = H_{n-1} + H_z - H_{U_n}; \tag{18}$$

in (15)

$$(C_{n-1} + C_z - H_{U_n})(H_{n-1} + H_z - H_{U_n}) = H_{U_n}^2 \frac{V^2}{v^2}. \tag{19}$$

Für die einzelnen Fraktionen gilt dann:

$$\left.\begin{aligned}
&\text{a) 1. Portion:}\\
&(C_0 + C_z - H_{U_1})(H_0 + H_z - H_{U_1}) = H_{U_1}^2 \frac{V^2}{v^2}\\
&\text{b) 2. Portion:}\\
&(C_1 + C_z - H_{U_2})(H_1 + H_z - H_{U_2}) = H_{U_2}^2 \frac{V^2}{v^2}\\
&\text{c) 3. Portion:}\\
&(C_2 + C_z - H_{U_3})(H_2 + H_z - H_{U_3}) = H_{U_3}^2 \frac{V^2}{v^2}\\
&\qquad\text{usw.}\\
&\text{n. Portion:}\\
&(C_{n-1} + C_z - H_{U_n})(H_{n-1} + H_z - H_{U_n}) = H_{U_n}^2 \frac{V^2}{v^2}.
\end{aligned}\right\} \tag{20}$$

In (20) sind:

$$\left.\begin{aligned}
&\text{a) } C_0 \text{ und } H_0 \text{ die Grammionen } Cl^- \text{- und } H^+\text{-Ionen in V Litern des ursprünglichen Sols,}\\
&\text{b) } C_1 = C_0 + C_z - H_{U_1};\ H_1 = H_0 + H_z - H_{U_1};\\
&\text{c) } C_2 = C_1 + C_z - H_{U_2};\ H_2 = H_1 + H_z - H_{U_2};\\
&\qquad\text{usw.}\\
&C_n = C_{n-1} + C_z - H_{U_n};\ H_n = H_{n-1} + H_z - H_{U_n}.
\end{aligned}\right\} \tag{21}$$

Nunmehr sind nacheinander berechenbar:

H_{U_1} aus (20a), damit
C_1 und H_1 aus (21b), damit
H_{U_2} aus (20b), damit
C_2 und H_2 aus (21c), damit
H_{U_3} aus (20c) usw.

Aus den absoluten Mengen folgen dann die Konzentrationen gemäß

$$\frac{H_U}{v} = h_U;\quad \frac{H}{V} = h;\quad \frac{C}{V} = c.$$

Die danach während der Ultrafiltration zu erwartenden Konzentrationsänderungen im Sol und im Ultrafiltrat seien am Fe_2O_3-Sol IIC erläutert und in Tabelle X zusammengestellt. Bei der Rechnung wird angenommen, daß das Säckchenvolumen 100 ccm und das Volumen jeder vom Säckchen abfließenden Ultrafiltratportion 1 ccm beträgt. Also

$$V = 10^{-1},\ v = 10^{-3},\ V/v = 10^2$$

In Wirklichkeit war das Säckchenvolumen größer und das Volumen jeder vom Säckchen abfließenden Ultrafiltratportion bedeutend kleiner. Nur um die Rechnung abzukürzen und weil sich auch so die wirklich vorliegenden Verhältnisse genügend übersehen lassen, wurde mit den genannten Werten gerechnet. Aus denselben Gründen wurde auch hier überall die Aktivität gleich der Konzentration gesetzt. Dann ist für Sol IIC nach Tabelle IV

$h_0 = 760{,}9 \cdot 10^{-6}$ $\quad c_0 = 1765 \cdot 10^{-6}$
$H_0 = 76{,}09 \cdot 10^{-6}$ $\quad C_0 = 176{,}5 \cdot 10^{-6}$
$H_z = 0{,}7609 \cdot 10^{-6}$ $\quad C_z = 1{,}765 \cdot 10^{-6}$

Ganz zu Anfang der Ultrafiltration, wenn sich also erstmalig eine winzige Menge Ultrafiltrat gebildet hat und eine winzige Menge unverändertes Sol zugelaufen ist, beträgt die Konzentration der HCl im Ultrafiltrat nach Donnan gemäß (12)

$$h_{U_0} = \sqrt{c_0 \cdot h_0}.$$

Für Portion 1,2, 3 ... n gelten Gleichung (20) und (21). Wie Tabelle X zeigt, nimmt h_U, die HCl-Konzentration im Ultrafiltrat, stetig ab. Ebenso fällt h, die Konzentration der intermizellaren HCl, im Säckcheninhalt aber langsamer, weil durch zufließendes ursprüngliches

Sol bei jeder Portion 0,7609 · 10^{-6} Gramm-Äquivalente HCl zugeführt werden. Die Konzentration der Mizellionen und kompensierenden Ionen nimmt pro Portion natürlich jedesmal um den konstanten Betrag

$$\frac{(1765 - 760{,}9) \cdot 10^{-6}}{1000} = 10{,}041$$

Gramm-Äquivalente pro Liter zu.

Tabelle X. Absolute Mengen und Konzentrationen der H^+- und Cl^--Ionen in Sol und Ultrafiltrat im Laufe der Ultrafiltration nach der Methode von Wintgen und Hacker, berechnet für Fe_2O_3-Sol IIC.

Portion	$C \cdot 10^7$ und $c \cdot 10^6$	$H \cdot 10^7$ und $h \cdot 10^6$	$H_U \cdot 10^9$ und $h_U \cdot 10^6$
0	1765	760,9	1158,87
1	1771,07	756,93	1157,83
2	1777,15	752,97	1156,78
3	1783,24	749,02	1155,72
4	1789,34	745,09	1154,65
5	1795,45	741,16	1153,56
6	1801,58	737,24	1152,48
7	1807,71	733,34	1151,37

Hier interessiert in erster Linie, daß die HCl-Konzentration des Ultrafiltrates stetig fällt. Was für die einzelnen Portionen gilt, gilt selbstverständlich auch für die aus den einzelnen Portionen sich zusammensetzenden Ultrafiltratfraktionen. Auch ihr HCl-Gehalt muß ständig abnehmen und damit auch ihre spezifische Leitfähigkeit. Damit ist das Abfallen der $\varkappa_U$-Werte in Tabelle IX erklärt.

6. Die Berechnung der spezifischen Leitfähigkeit des Ultrafiltrates aus der im Sol potentiometrisch gemessenen H^+- und Cl^--Aktivität.

Die gemessenen Aktivitäten $a_{H_{Gl.}}$ und a_{Cl} in Tabelle IV bieten jetzt die Möglichkeit, zu prüfen, ob sich aus ihnen die gemessene Leitfähigkeit der Ultrafiltrate in Tabelle IX berechnen läßt, womit die Gültigkeit des Donnan-Gleichgewichtes für diese Art der Ultrafiltration bewiesen wäre. Tabelle XI enthält in den beiden ersten Horizontalen die im ursprünglichen Sol gemessenen a_{Cl}- und a_H-Werte der Tabelle IV, wobei für die letzten die mit der Glaselektrode gemessenen Werte benutzt sind. Nach Donnan ist die Aktivität der H^+- und Cl^--Ionen im Ultrafiltrat zu Beginn der Ultrafiltration gegeben durch

$$a_U = \sqrt{a_{Cl} \cdot a_H}. \qquad (22)$$

Der zu jedem a_U-Wert gehörige Aktivitätskoeffizient f_a wird wieder wie S. 272 ermittelt. Daraus mit

$$c_U = \frac{a_U}{f_a}$$

die Konzentration c_U. Die Äquivalentleitfähigkeit Λ_c kann wie S. 272 den Messungen von H. C. Parker (l. c.) entnommen werden. Daraus

$$\varkappa_{U\,ber.} = c_U \cdot \Lambda_c \cdot 10^{-3}. \qquad (23)$$

Tabelle XI.
Berechnete Leitfähigkeit der Ultrafiltrate, $\varkappa_{U\,ber.}$, auf Grund des Donnan-Gleichgewichtes.

Sol	IA	IB	IIC	IIIB	IV	V	6
$a_{Cl} \cdot 10^4$	9,015	9,795	17,65	12,35	18,23	14,49	8,017
$a_H \cdot 10^4$	3,823	4,875	7,609	4,659	6,772	6,928	1,669
$a_U \cdot 10^4$	5,871	6,910	11,59	7,585	11,11	10,02	3,658
f_a	0,972	0,969	0,960	0,968	0,961	0,963	0,978
$c_U \cdot 10^4$	6,040	7,131	12,07	7,836	11,56	10,40	3,740
Λ_c	423,3	422,9	421,5	422,7	421,6	421,9	424,3
$\varkappa_{U\,ber.} \cdot 10^6$	255,7	301,6	508,8	331,2	487,4	438,8	158,7

Zum Vergleich sind die so berechneten Werte $\varkappa_{U\,ber.}$ den an den einzelnen Ultrafiltrat-Fraktionen gemessenen Leitfähigkeiten in Tabelle IX gegenübergestellt. Die berechneten Werte liegen im Bereich der gemessenen.

Allerdings sollte man erwarten, daß die berechneten Werte, die ja für den Beginn der Ultrafiltration gelten, am besten übereinstimmten mit den an den ersten Ultrafiltratfraktionen gemessenen Leitfähigkeiten. Diese müssen aber, wie oben erwähnt, zu niedrig ausfallen, weil sie noch durch das am Säckchen haftende Wasser verdünnt sind. Man müßte also den höchsten gemessenen Wert mit dem berechneten vergleichen oder die gemessenen Werte auf Fraktion Null extrapolieren. Mit Ausnahme von Sol IA und Sol 6 lägen dann aber alle gemessenen Werte zu hoch.

Zu berücksichtigen ist aber die folgende komplizierende Schwierigkeit: wie schon erwähnt, hatten die Sole zur Zeit der potentiometrischen Messungen, auf denen ja die Berechnung von $\varkappa_{U\,ber.}$ fußt, eine andere, meist kleinere spezifische Leitfähigkeit als zur Zeit der Ultrafiltration (vgl. Tabelle IV, V und VI mit Tabelle IX). Dasselbe wird auch für ihre Ultrafiltrate gelten. Infolgedessen sind an Stelle der gemessenen hinwiederum etwas kleinere Werte für $\varkappa_U$ in Rechnung zu stellen.

Sol	6	IA	IB	V	IIC	IIIB	IV
Proz. Δ_U . . .	— 12,3	— 3,3	+ 2,6	+ 4,5	+ 5,0	+ 5,7	+ 7,2
Proz. Δ_S . . .	— 2,6	— 2,4	+ 2,6	+ 3,0	+ 5,7	+ 5,5	+ 6,3

Vergleicht man diese Abweichungen mit den Werten Prozent Δ_S von Tabelle VI, den prozentischen Abweichungen zwischen den gemessenen und berechneten spezifischen Leitfähigkeiten der Sole, so zeigt sich ein unverkennbarer Parallelismus. Nun ist der Berechnung sowohl der Leitfähigkeit der Ultrafiltrate wie der Leitfähigkeit der Sole die potentiometrisch gemessene Aktivität der H- und Cl-Ionen zugrunde gelegt, wobei angenommen wurde, daß die in den Solen gemessene Cl-Aktivität sich zusammensetzt aus den Aktivitäten der intermizellaren und kompensierenden Cl-Ionen. Es ist nicht sicher, ob diese Voraussetzung streng berechtigt ist. Man kann aber auch ohne sie auskommen. Die Rechnung gestaltet sich dann folgendermaßen. Es ist nach

$$\varkappa_s = \frac{1}{f_a}\{a_H \cdot v_H + a_{Cl} \cdot v_{Cl} + (a_{Cl} - a_H)\, v_m\} \cdot 10^{-3}, \quad (7)$$

daraus folgt

$$a_{Cl} = \frac{\varkappa_s \cdot f_a \cdot 10^3 - a_H\,(v_H - v_m)}{v_{Cl} + v_m}. \quad (24)$$

Die Aktivität der Cl-Ionen im Sol ist damit unter Umgehung ihrer potentiometrischen Bestimmung berechenbar. $\varkappa_s$ und v_m sind gemessen;

7. Spezifische Leitfähigkeit des Ultrafiltrates, berechnet aus der spezifischen Leitfähigkeit und H^+-Aktivität des Sols.

Zu einem noch befriedigenderen Ergebnis kommt man auf folgendem Wege. Unter Heranziehung der jeweils höchsten gemessenen Leitfähigkeiten betragen die prozentischen Abweichungen von den berechneten Leitfähigkeiten

$$\frac{\varkappa_{gem.} - \varkappa_{ber.}}{\varkappa_{gem.}} \cdot 100 = {}^0/_0 \Delta_U.$$

für f_a, v_H und v_{Cl} kann man zunächst die Werte von Tabelle VI als Näherungswerte einsetzen. Damit erhält man einen ersten Näherungswert für a_{Cl}. Dann bestimmt man die zu diesem angenäherten Wert von a_{Cl} gehörigen Werte von f_a, v_H und v_{Cl}. Mit ihnen erhält man einen zweiten Näherungswert. Entsprechend wird ein dritter Näherungswert von a_{Cl} bestimmt, der meist von dem zweiten schon nicht mehr abweicht, also der gesuchte a_{Cl}-Wert ist. Er steht in der ersten Horizontalen der Tabelle XII, die auch, entsprechend Tabelle XI, die weiteren Rechendaten enthält. Λ_c ist wieder graphisch aus den Messungen von Parker in Tabelle VII ermittelt durch Auftragen von Λ_c gegen $\sqrt{c}$. Die letzte Horizontale von Tabelle XII enthält die berechneten spezifischen Leitfähigkeiten der Ultrafiltrate; sie sind zum Unterschied von den entsprechenden Werte der Tabelle XI durch $\varkappa_U{}^*{}_{ber.}$ bezeichnet und ebenfalls der besseren Übersicht halber in Tabelle IX eingetragen.

Jetzt liegt in der Tat die Mehrzahl der Werte ein wenig über den höchsten gemessenen Werten.

Tabelle XII.

Berechnete Leitfähigkeit der Ultrafiltrate $\varkappa_U{}^*{}_{ber.}$ auf Grund des Donnan-Gleichgewichtes.

Sol	IA	IB	IIC	IIIB	IV	V	6
$a_{Cl} \cdot 10^4$	8,582	10,371	19,919	13,803	20,616	15,481	7,710
$a_H \cdot 10^4$	3,823	4,875	7,609	4,659	6,772	6,928	1,669
$a_U \cdot 10^4$	5,728	7,110	12,311	8,019	11,818	10,356	3,587
$f_a \cdot 10^4$	0,966	0,963	0,959	0,967	0,960	0,963	0,978
$c_U \cdot 10^4$	5,930	7,383	12,837	8,293	12,310	10,754	3,668
Λ_c	423,3	422,8	421,3	422,5	421,4	421,8	424,3
$\varkappa_U{}^*{}_{ber.} \cdot 10^6$	251,0	312,2	540,8	350,4	518,7	453,6	155,6

8. Berücksichtigung der Alterung.

Schließlich kann man jetzt noch an den Höchstwerten der gemessenen Ultrafiltratleitfähigkeiten eine Korrektion anbringen, die der mehrfach erwähnten Änderung der spezifischen Leitfähigkeit der Sole zwischen dem Zeitpunkt der potentiometrischen Messungen und dem Zeitpunkt der Ultrafiltration Rechnung

trägt. Wird angenommen, daß sich die Leitfähigkeit des Ultrafiltrates prozentual wie die Leitfähigkeit des Sols ändert, so erhält man statt

	IA	IB	IIC	IIIB	IV	V	6
$\varkappa_{U\,korr.}$ . . .	250,9	309,6	516,2	345,4	497,1	436,6	140,9
$\varkappa_{U^*ber.}$ . . .	251,0	312,2	540,8	350,4	518,7	453,6	155,6

filtration nach dem Vorhergehenden zu erwarten ist, wenn das Donnan-Gleichgewicht Gültigkeit hat. Die relativ etwas größere Abweichung bei Sol 6 beruht vielleicht auf dem nach Tabelle IV hier etwas unsicheren Wert von v_m.

Zur selben Zeit wie die vorliegenden Messungen wurden ähnliche Untersuchungen von P. Wassiliew, T. Gatowskaja und A. Rabinowitsch[15]) ausgeführt. Sie stellten Eisenoxyd-Sole her durch Zugabe von Ammoniak zu Eisenchloridlösungen und nachfolgende Dialyse. Diese dauerte allerdings nur etwa eine Woche. Infolgedessen ist in ihren Solen das Verhältnis Cl zu Fe bedeutend höher, auch bei ihren nachdialysierten Solen. Sie ultrafiltrierten durch Glasfilter und Kollodiummembran und maßen im Sol, Ultrafiltrat und Solrückstand die Aktivität der Wasserstoffionen ebenfalls mit der Glaselektrode, die der Chlorionen in einer mit der zu untersuchenden Lösung hergestellten HgCl-Elektrode (bei verdünnten Lösungen in gewissen Fällen Kontrolle durch eine Ag-AgCl-Elektrode). Auch sie fanden die

Tabelle XIII. Produkt der Aktivitäten von Cl^-- und H^+-Ionen im Ultrafiltrat und Solrückstand von Fe_2O_3-Solen nach Wassiliew, Gatowskaja und Rabinowitsch.

Sol-Nr.	Cl/Fe · 10^2	$a_{Cl} \cdot a_H \cdot 10^5$ Sol	Ultrafiltrat	Solrückstand	Fraktion
1	22,63	1,18	1,23	1,23	1
			1,02	0,69	2
2	26,50	12,02	12,88	11,75	1
			12,02	12,32	2
			11,22	11,46	3
3	24,82	3,98	3,98	4,79	1
			4,68	5,01	2
			4,08	4,69	3
			4,57	4,78	4
7	17,58	1,52	1,69	1,63	
4a	15,93	0,0309	0,0205	0,0251	
5a	16,53	0,0355	0,0263	0,0347	
7a	12,73	0,0165	0,0117	0,0178	

[15]) P. Wassiliew, T. Gatowskaja und A. Rabinowitsch, Acta physic. U.R.S.S. 4, 1 (1936).

der gemessenen Höchstwerte die korrigierten $\varkappa_{U\,korr.}$. Die Werte $\varkappa_{U^*ber.}$ liegen nun alle etwas höher, wie es bei dieser Art der Ultra-Donnan-Gleichung, nach der die Produkte aus den Aktivitäten der Cl- und H-Ionen auf beiden Seiten der Membran gleich sein müssen, praktisch bestätigt. In der Tabelle XIII sind diese Produkte für Ultrafiltrat und Solrückstand (vergleichsweise auch für das Sol selbst) aus ihrem Zahlenmaterial zusammengestellt. Dabei sind bei jedem Sol nur die Werte aufgenommen, die sich auf zusammengehörige Fraktionen von Ultrafiltrat und Solrückstand beziehen. Sol 4a, 5a und 7a sind nachdialysierte Sole. In nicht wenigen Fällen (Sol 1, Fraktion 2; die nachdialysierten Sole 4a, 5a, 7a) stimmten die Aktivitätsprodukte von Rückstand und Ultrafiltrat nur wenig befriedigend überein. Die Abweichungen dürften aber auf die hier relativ großen Unsicherheiten der Ultrafiltration und der potentiometrischen Messungen zurückzuführen sein.

V. Ausgleichultrafiltration eines Fe_2O_3-Sols und Donnan-Gleichgewicht.

Mit unserem Sol 6 wurde noch eine Ausgleichultrafitration mit einer Vorrichtung ähnlich Fig. 16 ausgeführt. Als Innenteil wurde ein weites am unteren Ende mit zahlreichen Löchern versehenes Glasrohr verwandt. Über diesen Siebteil wird ein Kollodiumsäckchen gespannt. In das Außenrohr kommt das Sol, im Innenrohr sammelt sich das Ultrafiltrat. Dessen spezifische Leitfähigkeit kann durch ein Tauchelektrodenpaar gemessen werden, mit dem man gleichzeitig das Ultrafiltrat von Zeit zu Zeit durchrühren kann. Außen- und Innenrohr tragen zum Fernhalten der CO_2 der Luft ein Natronkalkrohr. Während der ganzen Ultrafiltration stand der Apparat in einem Thermostaten von 25°.

Zunächst wurde 0,2 n HCl in der Apparatur filtriert, dann Wasser, bis sich dessen Leitfähigkeit von $1{,}6 \cdot 10^{-6}$ nicht mehr änderte. Dann wurden $V_s = 150$ ccm Sol von der spezifischen Leitfähigkeit $\varkappa_s$ in das Außenrohr gefüllt. Die folgende Tabelle XIV zeigt $\varkappa_U$, die zu verschiedenen Zeiten gemessene spezifische Leitfähigkeit des Ultrafiltrates innen, das also durch die Membran mit dem Solrest in dauernder Berührung stand.

Da die Kapazität der Tauchelektroden schlecht definiert war, wurden zuletzt $\varkappa_U$, die spezifische Leitfähigkeit des Ultrafiltrates innen

Tabelle XIV. $\varkappa_U$, Leitfähigkeit des Ultrafiltrates zu verschiedenen Zeiten bei der Ausgleich-Ultrafiltration von Sol 6. Am 18. 11. 33 um 18^{00} Uhr 150 ccm Sol eingefüllt.

Tag	Stunde	$\varkappa_U \cdot 10^6$
20. 11. 33	10^{30}	149,5
21. 11. 33	10^{00}	147,3
23. 11. 33	10^{30}	148,3
gerührt		152,0
24. 11. 33	10^{00}	151,3
gerührt		149,0
28. 11. 33	17^{30}	151,3
gerührt		151,5
29. 11. 33	10^{30}	152,4
gerührt		151,3

sowie $\varkappa_R$, die des Solrückstandes außen, im gewöhnlichen Leitfähigkeitsgefäß gemessen, außerdem die Volumina V_U des Ultrafiltrates und V_R des Solrückstandes bestimmt.

$V_s = 150$ $\quad \varkappa_s = 143{,}5 \cdot 10^{-6}$
$V_U = 51$ $\quad \varkappa_U = 151{,}2 \cdot 10^{-6}$
$V_R = 99$ $\quad \varkappa_R = 152{,}6 \cdot 10^{-6}$

Schon aus diesen Zahlen geht hervor, daß bei der Ausgleich-Ultrafiltration außer dem Durchtritt von HCl durch die Membran noch andere Veränderungen vor sich gegangen sein müssen; denn sonst müßte sich $\varkappa_s$ mit großer Annäherung additiv aus den Leitfähigkeiten von Ultrafiltrat und Solrückstand nach Maßgabe der Volumina zusammensetzen. Trotzdem wurde eine genaue, allerdings ziemlich umständliche und deshalb hier nur summarisch angegebene Rechnung durchgeführt. Gleichung (24) liefert a_{Cl_s}, die Aktivität der Cl-Ionen im ursprünglichen Sol. Zur Zeit dieses Versuches war $\varkappa_s = 143{,}5 \cdot 10^{-6}$; für a_H und v_m werden die an Sol 6 gemessenen Werte $1{,}669 \cdot 10^{-4}$ und 38,7 der Tabelle IV benutzt. Damit erhält man nach Gleichung (24) a_{Cl_s}, die Aktivität der Cl-Ionen im Sol auf dem Wege der Näherung, da zunächst die Werte für f_a, v_H und v_{Cl} nicht genau bekannt sind. Aus a_{Cl_s} ergibt sich die zugehörige Konzentration c_s.

Nach Donnan muß sein (wobei sich die Indizes s, R, U auf Sol, Solrückstand und Ultrafiltrat beziehen)

$$a_{Cl_R} \cdot a_{H_R} = a_{Cl_U} \cdot a_{H_U} = (a_{H_U})^2; \text{ also}$$

$$\frac{h_s V_s - h_U V_U}{V_R} \cdot f_R \cdot \frac{c_s \cdot V_s - h_U V_U}{V_R} \cdot f_R = (h_U \cdot f_U)^2, \quad (25)$$

eine Beziehung, aus der h_U wieder auf dem umständlichen Wege der allmählichen Näherung zu ermitteln ist, da f_R und f_U wieder zunächst nur näherungsweise bekannt sind. Aus h_U folgt h_R und c_R und daraus mit den zugehörigen Wanderungsgeschwindigkeiten $\varkappa_U$ und $\varkappa_R$.

Es ergibt sich

	gemessen	berechnet
$\varkappa_s$ . .	$143{,}5 \cdot 10^{-6}$	
$\varkappa_U$ . .	$151{,}2 \cdot 10^{-6}$	$133{,}8 \cdot 10^{-6}$
$\varkappa_R$ . .	$152{,}6 \cdot 10^{-6}$	$148{,}7 \cdot 10^{-6}$

Der für den Solrückstand berechnete Wert ist also nur wenig kleiner als der gemessene, der Unterschied beim Ultrafiltrat aber erheblich größer. Parallel damit geht, daß, wie schon erwähnt, die Leitfähigkeit des Sols sich nicht additiv aus den Mengen und Leitfähigkeiten von Solrückstand und Ultrafiltrat berechnen läßt. Vielleicht kann als Grund hierfür die Abgabe von HCl aus dem Inneren der Mizellen oder der Eintritt von Membranhydrolyse angesehen werden. Bei der Ultrafiltration tritt ein großer Teil der intermizellaren HCl in das Ultrafiltrat, die Konzentration der Mizellionen im Solrückstand nimmt zu. Dadurch wird das Gleichgewicht zwischen Mizellen und intermizellarer Flüssigkeit im Solrückstand gestört; es stellt sich mit der Zeit ein neues Gleichgewicht ein, indem HCl aus dem Inneren der Mizellen austritt oder auch kompensierende Cl-Ionen durch nicht von den Mizellen abdissoziierende OH-Gruppen ersetzt werden, wodurch eine teilweise Entladung der Mizellionen einträte. Jedenfalls ist die Voraussetzung für das Entstehen freier HCl besonders bei der langdauernden Ausgleichultrafiltration gegeben. Bei der früher (S. 269) besprochenen Ausgleichultrafiltration eines Cr_2O_3-Sols zeigte die Mischung von Ultrafiltrat und Solrückstand die Leitfähigkeit des ursprünglichen Sols. Hier wird also bei der Ultrafiltration keine Salzsäure von den Mizellen abgegeben. Damit stimmt überein, daß Cr_2O_3-Sole beim Altern so gut wie keinen, aber Fe_2O_3-Sole, selbst wenn sie gut ausdialysiert sind, beim Altern einen starken Anstieg der Leitfähigkeit zeigen.

Unter der Annahme, daß die bei der Ausgleichultrafiltration entstehende freie HCl lediglich aus dem Inneren der Mizellionen stammt, also nicht von den kompensierenden Cl-Ionen herrührt, läßt sich schließlich $\varkappa_U$ auch noch aus den Meßdaten für den Solrückstand berechnen, wie wiederum nur summarisch gezeigt werden soll.

Die absolute Menge der Mizellionen und der kompensierenden Cl-Ionen ist im Solrückstand dieselbe wie in dem zur Ultrafiltration angewandten Volumen des ursprünglichen Sols. Damit ist auch ihre Konzentration im Solrückstand gegeben zu

$$m_R = \frac{c_s - c_H}{V_R}. \quad (26)$$

Ferner gilt für die Leitfähigkeit des Solrückstandes

$$\varkappa_R = 152{,}6 \cdot 10^{-6} = 10^{-3}\{h_R \cdot \Lambda_{HCl} + m_R \Lambda_{MCl}\}, \quad (27)$$

wo $h_R = [H^+]$ im Solrückstand.

Λ_{MCl} = Äquivalentleitfähigkeit des Mizellchlorids (zu 113,7 geschätzt).

Aus (26) und (27) ergibt sich h_R;

$$c_R = m_R + h_R$$

Aus h_R und c_R folgt über den durch c_R bestimmten Aktivitätskoeffizienten a_{h_R} und c_{h_R}. Daraus erhält man nach Donnan a_{h_U} und aus dem zugehörigen Λ_{HCl} das gesuchte $\varkappa_U$. Dieses ergibt sich zu $140{,}8 \cdot 10^{-6}$, vorher ohne Berücksichtigung der bei der Ultrafiltration frei werdenden HCl $133{,}8 \cdot 10^{-6}$, gemessen $151{,}2 \cdot 10^{-6}$. Der Unterschied ist zwar kleiner geworden, aber immer noch verhältnismäßig groß. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß bei allen Rechnungen die wohl nur annähernd zutreffende Voraussetzung zugrunde liegt, ein n-wertiges Mizellion verhält sich wie n 1-wertige gewöhnliche Ionen.

Zusammenfassung.

In einer Reihe von Beispielen wird an Solen verschiedenster Art der normale, häufig aber auch unregelmäßige Verlauf der Ultrafiltration nach der Methode von Zsigmondy mit Kollodiummembran und Porzellansiebplatte gezeigt. Auch bei normalem Verlauf kann nur mit Vorsicht aus der Zusammensetzung des Ultrafiltrates auf die Zusammensetzung der intermizellaren Flüssigkeit des Sols geschlossen werden. Dies geht schon daraus hervor, daß selbst gewöhnliche Elektrolyte beim Filtrieren mit der Zsigmondyschen Versuchsanordnung Veränderungen in ihrer Zusammensetzung erfahren können. Bei der Filtration von verdünnten HCl-Lösungen z. B. reichert sich die Säure in der Bodenschicht auf dem Filter an, dementsprechend ist das Filtrat weniger konzentriert als die ursprüngliche Lösung. Weiter kann ein Teil der H-Ionen des Sols bei der Ultrafiltration durch Ca-Ionen ersetzt werden, die aus der Apparatur, namentlich der Siebplatte stammen.

Diese Komplikationen treten nicht auf bei der Ultrafiltration durch Kollodiumsäckchen z. B. in der Versuchsanordnung von Wintgen und Hacker. An Fe_2O_3-Solen wird gezeigt, daß sich die Leitfähigkeit ihrer nach der Säckchenmethode gewonnenen Ultrafiltrate unter Zugrundelegung des Donnan-Gleichgewichtes berechnen läßt aus den in den Solen potentiometrisch gemessenen Wasserstoff- und Chlorionenaktivitäten. Aus diesen Aktivitäten und den Wanderungsgeschwindigkeiten der im Sol vorhandenen Ionen ist auch die spezifische Leitfähigkeit des Sols berechenbar. Hierbei wird ein n-wertiges Mizellion wie n einwertige Ionen behandelt. Bei der Ausgleichultrafiltration, bei der das Ultrafiltrat mehrere Tage mit dem Solrest durch die Membran in Berührung steht und daher Gelegenheit hat, sich mit diesem ins Gleichgewicht zu setzen, können sich die Sole verschieden verhalten. So läßt sich z. B. bei der Ausgleichultrafiltration eines Chromoxydsols die Leitfähigkeit des Sols nach der Mischungsregel aus den Volumina und Leitfähigkeiten von Ultrafiltrat und Solrest berechnen, und die Wiedervereinigung von Ultrafiltrat und Solrest gibt ein Sol von der ursprünglichen Leitfähigkeit. Bei einem Fe_2O_3-Sol treten, wenn auch nicht erhebliche, so doch deutliche Abweichungen von der Additivität auf, wahrscheinlich in der Hauptsache infolge Abgabe von HCl durch die Fe_2O_3-Mizellionen.

Aus dem Institut für Kunststoffe und Anstrichforschung, Vierjahresplan-Institut an der Technischen Hochschule Berlin (Leiter: Prof. Dr.-Ing. W. Röhrs).

Ein neues Verfahren zur Bestimmung der Viskosität bei hohen Schubspannungen und definierten Schergeschwindigkeiten, I.

Von F. Wachholtz und W. K. Asbeck (Berlin).)*

(Eingegangen am 2. August 1940)

Inhalt.

Erster Teil: Meßgerät und Meßverfahren.
I. Einleitung 281

a) Das Fließgesetz von Newton, der Viskositätskoeffizient η.
b) Die Entwicklung der Fließkunde seit Newton.
c) Der Viskositätskoeffizient anomaler Flüssigkeiten η^* — eine Funktion der Schergeschwindigkeit.
d) Rechnerische Behandlung des Kapillarverfahrens.
e) Rechnerische Behandlung des Zylinderverfahrens.

*) D. 83. Die Arbeit wurde von W. K. Asbeck zur Erlangung des Grades eines Dr.-Ing. eingereicht und von der Fakultät für Allgemeine Wissenschaften an der Technischen Hochschule in Berlin genehmigt.
Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. W. Röhrs.
Mitberichter: Prof. Dr.-Ing. R. Heinze.

II. Praktischer Teil.
A. Meßgeräte.
a) Vorteile der Viskositätsmessungen von Öl- und Lackfarben bei hohen Schergeschwindigkeiten 285
b) Beschreibung eines neuen Meßgerätes, das mit zwei Flachringen arbeitet, deren Abstand regelbar ist 285
c) Einige Fließmessungen mit einem physikalisch nicht einwandfreien Kugelgerät; Ersatz der Kugel durch ein Torpedo 286
d) Das „Idealgerät"; die Schwierigkeit seiner Verwirklichung. 288
e) Das Prinzip des Gleitschuhs 288
f) Das „Bandviskosimeter": Beschreibung, Berechnung, Bedienung . . . 289
g) Prüfung der rechnerischen Grundlagen des Bandviskosimeters durch praktische Versuche 293
h) Das Bandviskosimeter — ein Zylindergerät, dessen Zylinderradien unendlich groß sind; Vorzüge des Bandviskosimeters 295
Zusammenfassung (Erster Teil) 296

Erster Teil:
Meßgerät und Meßverfahren.

I. Einleitung.

Im Anfang des 18. Jahrhunderts gelang es Newton[1]) ein den Tatsachen gerecht werdendes Gesetz aufzustellen, das den Fließwiderstand mit der zu ihrer Überwindung nötigen Kraft verbindet:

$$K = F \cdot \frac{dv}{dz} \cdot \eta. \qquad (1)$$

Das heißt also, die Kraft K, die nötig ist, um zwei Flüssigkeitsschichten aneinander vorbei zu führen, ist deren Berührungsfläche F verhältnisgleich, verhältnisgleich der relativen Geschwindigkeit dv, mit der die Schichten aneinander vorbeigleiten, umgekehrt verhältnisgleich dem Schichtenabstand dz und schließlich noch verhältnisgleich dem „Viskositätskoeffizienten" η, der für jede Flüssigkeit charakteristisch ist. Newton setzt also voraus, η sei unabhängig von der Schergeschwindigkeit $\frac{dv}{dz}$, und tatsächlich gibt es eine große Anzahl „Newton'scher" oder „echter" Flüssigkeiten, die diesem Gesetz gehorchen. (Beispielsweise wurde bei Petroleum und Wasser η noch bei einer Änderung der Schergeschwindigkeiten im Verhältnis $1:10^5$ konstant gefunden[2]).

Für diese Größe η ergibt sich die Dimension $ML^{-1}T^{-1}$; ihre Einheit ist unter Zugrundelegung des C. G. S.-Systems eine „Poise" (P). Um bequemer zu handhabende Zahlen zu erhalten, wird häufig mit dem hundertsten Teil dieser Einheit, mit dem „Centipoise" (cP) gerechnet; 1 Centipoise ist gleich dem Viskositätskoeffizienten des Wassers von 20,2° C.

Nachdem durch Newton die mathematischen Grundlagen über das schichtenweise, d. h. das „laminare" Strömen von echten Flüssigkeiten entwickelt worden war, verging noch ein Jahrhundert, ehe neue wesentliche Entdeckungen auf dem Gebiet der Rheologie gemacht wurden. Zwar gelangten Bernouilli und Euler[3]) zu neuen wichtigen hydrodynamischen Erkenntnissen, aber erst spät stellten sie fest, daß die innere Reibung der Flüssigkeiten eine nicht zu vernachlässigende Größe ist. So war vielleicht Poisson[4]) der erste, der das Problem da aufgriff, wo Newton stehen geblieben war, doch schon kurze Zeit später entwickelte Stokes[5]) die mathematischen Gesetze, die für das viskose Fließen im Kapillar- und Zylindersystem gelten.

Gleichzeitig mit der erfolgreichen Entwicklung der Theorie des viskosen Fließens versuchte man auch, durch praktische Versuche den Gesetzen des viskosen Fließens näherzukommen. Coulomb[6]) arbeitete mit einer kreisrunden Platte, die er in ihrem Mittelpunkt an einem Torsionsdraht in der zu messenden Flüssigkeit aufhing und konnte die überraschende Feststellung machen, daß die Natur der Plattenoberfläche keinen Einfluß auf die Meßresultate ausübte. Einerlei, ob er die Oberfläche der Scheibe mit einer glatten dünnen Talgschicht bedeckte oder noch auf die eingefettete Scheibe Sand in dünner Schicht aufstreute — das logarithmische Dekrement der um ihre Achse schwingenden Scheibe blieb unverändert.

Poiseuille[7]), der die Arbeiten von Girard[8]) und Hagen[9]) fortsetzte und zur Ermittlung der Viskosität dünne lange Röhren gebrauchte, machte folgende grundlegende Feststellungen[10]):

---

[1]) I. Newton, Mathemat. Prinzipien der Naturlehre, II. Buch. Deutsch von I. Ph. Wolfus (Berlin 1872), 268.

[2]) A. W. Duff, Philos. Mag. J. Sci. **9**, 685 (1905).

[3]) D. Bernoulli, Hydrodynamica, seu de viribus fluidorum commentarii, Sect. 3, § 27 (Argentor 1738).

[4]) S. D. Poisson, J. de l'Ec. Polyt. **13**, 139 (1831).

[5]) G. G. Stokes, Trans. Cambridge Phil. Soc. **8**, 287 (1845); Math. and. phys. Papers **1**, 75 (Cambridge 1880).

[6]) C. A. Coulomb, Mém. Inst. National **3**, 261 (1798).

[7]) J. L. M. Poiseuille, C. R. Acad. Sci. **11**, 961, 1041 (1840); **12**, 112 (1841); Mém. Savants Etrangers **9**, 433 (1846).

[8]) P. S. Girard, Mém. de la classe des sciences math. et phys. de l'Institut **14** (1813).

[9]) G. Hagen, Abh. Berliner Akad. Wiss., math. Abt. (Berlin 1854), 17; Ann. Physique **46**, 413 (1839).

[10]) Wir werden von Herrn Prof. Wo. Ostwald darauf aufmerksam gemacht, daß diese Auffassung zwar sehr weit verbreitet ist, aber der Wahrheit nicht entspricht. Hagen hat schon vier Jahre vor Poiseuille genau die gleichen Feststellungen gemacht. Vgl. Ostwald's Klassiker der exakten Naturwissenschaften Nr. 237: „Hagen, Poiseuille, Hagenbach, Strömungslehre." Herausgegeben von L. Schiller (Leipzig 1933).

1. Die in der Zeiteinheit eine Röhre durchströmende Flüssigkeitsmenge Q ist verhältnisgleich dem treibenden Druck P. (Die Länge L der Röhre darf dabei ein gewisses Maß nicht unterschreiten, das vom Durchmesser D abhängig ist und mit diesem zunimmt.)
2. Die unter sonst gleichen Bedingungen in der Zeiteinheit die Röhre durchströmende Flüssigkeitsmenge wächst mit der vierten Potenz des Röhrendurchmessers.
3. Die in der Zeiteinheit die Röhre durchströmende Flüssigkeitsmenge ist der Röhrenlänge umgekehrt verhältnisgleich.

Nach Hagen und Poiseuille ist also

$$Q = K \frac{PD^4}{L}, \quad (2)$$

wo K eine für die Flüssigkeit charakteristische Konstante ist.

Wiedemann[11]) und Hagenbach[12]) konnten unabhängig voneinander die Konstante K rechnerisch deuten und fanden, wenn statt des Durchmessers D der Radius R eingeführt wird, die Beziehung:

$$Q = \frac{1}{\eta} \cdot \frac{\pi}{8} \cdot \frac{PR^4}{L}. \quad (3)$$

η bedeutet dabei den Newton'schen Viskositätskoeffizienten.

Der Wiedemann-Hagenbach'schen Gleichung ist aber nicht zu entnehmen, daß eine kritische Schergeschwindigkeit, d. h. ein kritischer Wert von P und ferner ein kritischer Wert von R in Abhängigkeit von L besteht, bei dessen Überschreitung die Gleichung ihre Gültigkeit verliert.

Reynolds[13]) konnte zeigen, daß diese kritische Schergeschwindigkeit direkt verhältnisgleich η und umgekehrt verhältnisgleich der Flüssigkeitsdichte ϱ ist, ferner daß bei Überschreitung des kritischen Punktes das Fließen in Schichten durch Wirbelbildung gestört wird. Der Bruch η/ϱ, die kinematische Viskosität, hat die Dimension $L^2 T^{-1}$, seine Einheit heißt ein „Stok".

In den 30 Jahren, die den Veröffentlichungen von Hagenbach folgten, wurde eine Anzahl von Messungen nach dem Kapillarverfahren ausgeführt; aber auch mit anderen Geräten, wie z. B. Kugelfallapparaten, hat man die Gesetze des viskosen Fließens zu ermitteln versucht. Die mit diesen Apparaten gewonnenen Ergebnisse waren jedoch infolge der schwierigen mathematischen Behandlung zum großen Teil unbrauchbar.

Im Jahre 1890 griff Couette[14]) das System konzentrischer Zylinder wieder auf, dessen Theorie bereits von Stokes[15]) entwickelt worden war. Er konstruierte ein Gerät, worin das Moment M, das ein sich drehender Zylinder (außen) auf einen stehenden (innen) ausübt, durch einen Torsionsdraht ermittelt werden konnte. Die Größe des Viskositätskoeffizienten ist dann eine einfache Funktion des festgestellten Moments. Die ermittelten η-Werte stimmen vorzüglich mit den nach dem Poiseuille'schen Verfahren ermittelten überein. Eine kritische Winkelgeschwindigkeit, wo der Reynolds-Effekt eintritt, konnte ebenfalls wahrgenommen werden.

Die Erfahrungen der letzten Jahrzehnte aber zeigten, daß die Gleichungen, die aus dem Differentialansatz (1) für „Newton'sche" oder „echte" Flüssigkeiten abgeleitet waren:

$$Q = \frac{1}{\eta} \cdot \frac{\pi}{8} \cdot \frac{PR^4}{L} \text{ (Kapillarsystem)}, \quad (3)$$

$$M = 4\pi L \frac{R_i^2 \cdot R_a^2}{R_a^2 - R_i^2} \cdot \eta \cdot W \text{ (Zylindersystem)} \quad (16)$$

für eine große Zahl kolloider Lösungen sowie für Suspensionen mikroskopisch sichtbarer Teilchen, wie z. B. für Öl- und Lackfarben, nicht gültig sind. Unter sonst gleichen Umständen ist das in der Zeiteinheit eine Kapillare durchströmende Flüssigkeitsvolumen nicht mehr dem Druck verhältnisgleich, sondern nimmt rascher zu, und das Drehmoment im Zylindersystem ist ebenfalls nicht mehr der Winkelgeschwindigkeit des äußeren Zylinders verhältnisgleich, sondern nimmt langsamer zu.

Diese Abweichungen besagen, daß der Viskositätskoeffizient nicht unveränderlich ist wie bei normalen Flüssigkeiten, sondern beim Kapillarsystem mit zunehmendem Druck und beim Zylindersystem mit zunehmender Winkelgeschwindigkeit abnimmt.

Da nun die den beiden Meßsystemen gemeinsame Veränderliche die Schergeschwindigkeit ist (auch „Geschwindigkeitsgefälle", „Geschwindigkeitsgradient"), die zunimmt mit der in der Zeiteinheit die Kapillare durchströmenden Flüssigkeitsmenge und mit der Winkelgeschwindigkeit des rotierenden Zylinders, so kann offenbar die Fließanomalie dadurch beschrieben werden, daß man den Viskositätskoeffizienten als eine Funktion der Schergeschwindigkeit betrachtet. Die Newton'sche Gleichung:

$$K = F \cdot \frac{dv}{dz} \cdot \eta \quad (1)$$

muß umgeändert werden in:

$$K = F \cdot \frac{dv}{dz} \cdot \eta^*, \quad (4)$$

wo $\eta^* = f\left(\frac{dv}{dz}\right)$ ist und den „scheinbaren Viskositätskoeffizienten" oder kürzer: die „scheinbare Viskosität" bedeutet.

Der rechnerische Zusammenhang der bei Viskositätsbestimmungen maßgebenden Größen sei wegen seiner Bedeutung für die zwei wichtigsten Verfahren, das Kapillar- und das Zylinderverfahren, auseinandergesetzt[16]).

[11]) G. Wiedemann, Pogg. Ann. **99**, 221 (1856).
[12]) E. Hagenbach, Pogg. Ann. **109**, 385 (1860).
[13]) O. Reynolds, Philos. Trans. **174**, 935 (1883); **177**, 171 (1886).
[14]) M. Couette, Ann. Chim. Phys. **21**, 433 (1890); J. de phys. **9**, 566 (1890).
[15]) Siehe Fußnote 5.
[16]) E. Hatschek, Die Viskosität der Flüssigkeiten (Dresden und Leipzig 1929).

Kapillarverfahren.

Der Druckunterschied, der auf eine Flüssigkeitssäule von der Länge L einwirkt, sei p. Es werde angenommen, es bewegten sich alle auf demselben Ring liegenden Teilchen mit gleichbleibender Geschwindigkeit parallel zur Kapillarachse, so daß die Flüssigkeit „teleskopartig" fließt.

Die durch den Druck p auf die Grundfläche eines Zylinders vom Radius r ausgeübte Kraft ist

$$K_p = \pi r^2 p. \tag{5}$$

Der an der Mantelfläche des Zylinders angreifende, durch die innere Reibung der Flüssigkeit verursachte Widerstand ist gegeben durch das Produkt: Oberfläche × Schergeschwindigkeit × Viskositätskoeffizient, d. i.

$$K_v = 2\pi r L \cdot \frac{dv}{dr} \cdot \eta. \tag{6}$$

Wenn das Gleichgewicht erreicht ist, muß daher

$$K_p = -K_v$$

sein und demnach

$$rp = -2L \cdot \frac{dv}{dr} \cdot \eta. \tag{7}$$

Die Schergeschwindigkeit ist also

$$\frac{dv}{dr} = -\frac{rp}{2L\eta}. \tag{8}$$

Für die absolute Geschwindigkeit ergibt die Integration

$$v = -\frac{r^2 p}{4L\eta} + C. \tag{9}$$

Die Konstante C kann unter der Annahme errechnet werden, daß die die Rohrwand benetzende Flüssigkeitshaut an dieser haftet, so daß

$$v = 0 \text{ für } r = R$$

ist. Die Integrationskonstante ist dann

$$C = \frac{R^2 p}{4L\eta} \tag{10}$$

und die Geschwindigkeit

$$v = \frac{p}{4L\eta}(R^2 - r^2). \tag{11}$$

Dies ist die Gleichung einer Parabel, deren v-Achse mit der Zylinderachse zusammenfällt.

Da v gleich dem in der Zeiteinheit von den Teilchen zurückgelegten Weg ist, so liegen alle Teilchen, die sich zur Zeit 0 in der Ebene AA befinden, nach der Zeit l auf der Oberfläche eines Rotationsparaboloids (Fig. 1). Das Volumen dieses Paraboloids ist aber auch gleich dem in der Zeiteinheit bewegten Flüssigkeitsvolumen Q, so daß gilt:

$$Q = 2\pi \int_0^R v r\, dr. \tag{12}$$

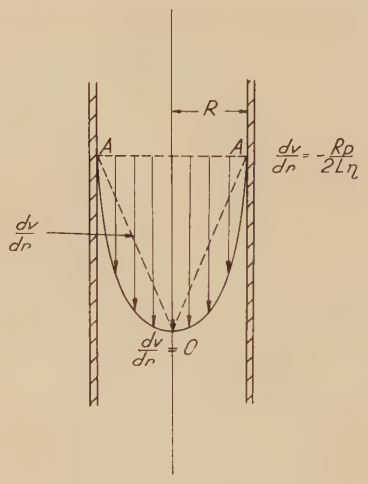


Fig. 1. Schichtenströmung in Kapillare.

Durch Einsetzen des Wertes von v erhält man die Gleichung

$$Q = \frac{2\pi p}{4L\eta} \int_0^R (R^2 - r^2)\, r\, dr \tag{13}$$

$$= \frac{1}{\eta} \cdot \frac{\pi}{8} \cdot \frac{pR^4}{L}. \tag{3}$$

Das ist aber die Gleichung von Hagen-Poiseuille-Wiedemann-Hagenbach.

Die Ableitung läßt gut erkennen, welche Bedeutung der Schergeschwindigkeit $\frac{dv}{dr}$ zukommt, obwohl diese in der Endgleichung nicht unmittelbar erscheint. Es sei besonders auf die grundlegende Beziehung (8) hingewiesen, die zeigt (vgl. Fig. 1), wie die Schergeschwindigkeit von r abhängig ist, und wie kompliziert das Fließbild werden muß, wenn bei anomalen Flüssigkeiten η eine (unbekannte) Funktion von $\frac{dv}{dr}$ wird. Es kommt hierin ein entschiedener Mangel des Kapillarverfahrens zum Ausdruck: $\frac{dv}{dr}$ ändert sich über das ganze Gebiet, von der Achse der Kapillare, wo $\frac{dv}{dr} = 0$ ist, bis zur Rohrwandung, wo $\frac{dv}{dr}$ den größten Zahlenwert $\frac{Rp}{2L\eta}$ erreicht, und mit $\frac{dv}{dr}$ ändert sich gleichzeitig η^*. Gemessen wird aber nur das in der Zeiteinheit unter dem Druck p ausgeflossene Volumen Q und damit auch nur ein aus der Summe gemittelter Wert von η^*, aus dessen Änderung mit p dann rückwärts auf

die grundlegende Abhängigkeit

$$\eta^* = f\left(\frac{dv}{dr}\right)$$

geschlossen werden muß.

Zylinderverfahren.

Der Zylinderapparat von Couette besteht aus zwei lotrechten, konzentrischen Kreiszylindern, zwischen denen sich die zu messende Flüssigkeit befindet. Wenn sich der äußere Zylinder mit gleichbleibender Geschwindigkeit dreht, so erfährt der innere, am Torsionsdraht befestigte Zylinder ein Drehmoment, das mit dem Viskositätskoeffizienten der Flüssigkeit anwächst.

Wir betrachten eine Mantellinie L des inneren Zylinders mit dem Radius R_i. Der äußere Zylinder drehe sich um den inneren mit der unveränderlichen Winkelgeschwindigkeit W und habe den Radius R_a. Wenn sich das Strömungsgleichgewicht eingestellt hat und das Moment, welches die Bewegung aufrecht erhält, dem durch den Reibungswiderstand hervorgerufenen Moment zahlenmäßig gleich ist, wird jeder Kreis mit dem Radius r (es ist $R_i < r < R_a$) mit unveränderlicher Winkelgeschwindigkeit w rotieren. Nun ist das Moment M gleich dem Produkt aus Oberfläche × Schergeschwindigkeit × Viskositätskoeffizient × Radius, und es ist die Schergeschwindigkeit $\frac{dv}{dr} = r\frac{dw}{dr}$, so daß sich für den Zahlenwert M ergibt:

$$M = 2\pi rL \cdot r\frac{dw}{dr} \cdot r \cdot \eta \text{ oder } M = 2\pi L r^3 \cdot \frac{dw}{dr} \cdot \eta. \tag{14}$$

Da nun weiter im Gleichgewichtszustand M unabhängig von r, also eine Konstante ist, so ergibt sich durch Integration

$$\frac{M}{r^2} = 4\pi L w \eta + C. \tag{15}$$

Für $r = R_a$ ist $w = W$; für $r = R_i$ ist $w = 0$, und das Moment wird

$$M = 4\pi L \cdot \frac{R_i^2 R_a^2}{R_a^2 - R_i^2} \cdot \eta \cdot W \tag{16}$$

oder

$$M = K\eta W, \tag{17}$$

wobei K die Apparatekonstante ist.

Der interessante Zusammenhang der Schergeschwindigkeit $\frac{dv}{dr}$ mit der Winkelgeschwindigkeit W ergibt sich aus folgender Betrachtung: M ist vom Radius unabhängig, es gilt also:

$$4\pi L \frac{R_i^2 R_a^2}{R_a^2 - R_i^2} \eta W = 2\pi L \frac{R_i^2 r^2}{r^2 - R_i^2} \eta w. \tag{18}$$

Wird nun w nach r differenziert, der Differentialquotient $\frac{dw}{dr}$ mit r multipliziert, so erhält man die Schergeschwindigkeit:

$$r\frac{dw}{dr} = \frac{dv}{dr} = 2W\frac{1/r^2}{1/R_i^2 - 1/R_a^2}. \tag{19}$$

Diese Gleichung macht zunächst den Eindruck, als ob auch beim Zylindersystem die Abhängigkeit der Schergeschwindigkeit $\frac{dv}{dr}$ vom Radius r ein recht unübersichtliches Fließbild zur Folge haben müßte. Das ist jedoch nicht der Fall, wenn die Differenz $R_a - R_i$ gegenüber R_i zu vernachlässigen ist. Dann wird nämlich

$$r\frac{dw}{dr} = \frac{dv}{dr} = W\frac{R_i}{R_a - R_i} = W\frac{R}{\Delta R}, \tag{20}$$

d. h. die Schergeschwindigkeit $\frac{dv}{dr}$ ist bei gegebenem Apparat nur noch gradlinig von der Winkelgeschwindigkeit W abhängig und innerhalb des Bereiches $R_a - R_i = \Delta R$ konstant.

Es sei

$$R_a = R_i + h,$$

dann ist

$$r = R_i + \vartheta h,$$

wenn ϑ ein echter Bruch ist; aus dem Bruch von (19) wird dann:

$$\frac{\frac{1}{(R_i + \vartheta h)^2}}{\frac{1}{R_i^2} - \frac{1}{(R_i + h)^2}} = \frac{\frac{1}{(1 + \vartheta h/R_i)^2}}{1 - \frac{1}{(1 + h/R_i)^2}}. \tag{21}$$

Da nun die Zahl 1 wesentlich größer als $\frac{h}{R_i}$ ist, kann statt (21) auch geschrieben werden:

$$\frac{\frac{1}{1 + 2\vartheta h/R_i}}{1 - \frac{1}{1 + 2h/R_i}} \tag{22}$$

oder

$$\frac{1 - 2\vartheta h/R_i}{1 - 1 + 2h/R_i} \tag{23}$$

oder

$$\frac{R_i}{2h}.$$

Wird nun dieser Ausdruck in (19) eingesetzt und ΔR für h geschrieben, so erhält man

$$\frac{dv}{dr} = W\frac{R}{\Delta R}. \tag{20}$$

Offenbar ist das Zylinderverfahren dem Kapillarverfahren überlegen: die rechnerischen Schwierigkeiten des Kapillarverfahrens fallen fort, bei der in jeder Messung stets ein ganzer Schergeschwindigkeitsbereich eingeht, der einen entsprechenden Bereich von η^*-Werten zur Folge hat. Im Zylinderapparat mißt man prak-

tisch nur einen η^*-Wert bei einer Schergeschwindigkeit, und die Funktion

$$\eta^* = f\left(\frac{dv}{dr}\right)$$

der verschiedenen anomalen Flüssigkeiten tritt wesentlich übersichtlicher zutage. Voraussetzung ist allerdings, daß der Abstand zwischen den Zylindern im Verhältnis zu den Zylinderradien klein ist.

II. Praktischer Teil.

A. Meßgeräte.

Bei praktischen Fließmessungen an Öl- und Lackfarben ist zu beachten, daß der Maler seine Farbe mit sehr hoher Schergeschwindigkeit aufträgt. Wenn eine Viskositätsmessung nicht nur theoretischen, sondern auch praktischen Wert haben soll, muß sie aber bei einer Schergeschwindigkeit vorgenommen sein, die der der Praxis wenigstens größenordnungsmäßig gleichkommt. Dieser Umstand ist viel zu wenig beachtet worden und macht es u. a. erklärlich, daß es bisher nicht gelungen ist, aus den gemessenen Viskositäten auf die „Verstreichbarkeit" von Farben zu schließen.

Mit welchen Schergeschwindigkeiten der Anstreicher arbeitet, zeigt folgende Überschlagsrechnung: Ein Pinselstrich von 100 cm Länge nimmt die Zeit von rund 1 Sekunde in Anspruch; die Schichtdicke der aufgetragenen Farbe beträgt rund $5 \cdot 10^{-3}$ cm. Daraus ergibt sich eine Schergeschwindigkeit von $100/5 \cdot 10^{-3} = 2 \cdot 10^4 \text{sec}^{-1}$, d. h. würde die Farbe in einer Schichtdicke von 1 mm (1 cm) aufgetragen werden, so müßte der Maler in 1 Sekunde einen Pinselstrich ziehen von 20 m (200 m) Länge! Dieses Beispiel zeigt deutlich, welche Schergeschwindigkeiten in der Praxis eine Rolle spielen und u. a. zu dem Urteil „schlecht" oder „gut verstreichbar" führen.

Aber auch rein theoretische Überlegungen lassen es richtig erscheinen, Viskositätsmessungen von Pigmentsuspensionen, wie sie Öl- und Lackfarben darstellen, bei hohen Schergeschwindigkeiten vorzunehmen. Wie schon gesagt wurde, gehören die Suspensionen zu den anomalen Flüssigkeiten. Die Anomalie aber macht sich im Wert η^*, der scheinbaren Viskosität, um so weniger bemerkbar, je höher die Schergeschwindigkeit ist. Sollen nun möglichst allgemein gültige Gesetzmäßigkeiten aufgefunden werden, wie es in der vorliegenden Arbeit beabsichtigt war, so ist es sicher zweckmäßig, im Gebiete hoher Schergeschwindigkeiten zu arbeiten, wo das Anomale nur eine untergeordnete Rolle spielt, das einfachere „Normale" aber im Vordergrund steht.

Die hohen Schergeschwindigkeiten von etwa 10^3 bis 10^4 sec^{-1} sind mit den üblichen Meßgeräten leider nicht oder nur schwierig zu erreichen. Es wurde deshalb ein Gerät konstruiert, das eigens zur Bestimmung der Viskosität von zähflüssigen Stoffen, wie von Anstrichfarben, bei hohen und zugleich definierten Schergeschwindigkeiten dienen sollte (Fig. 2).

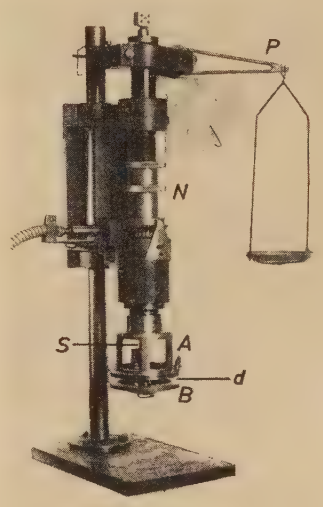


Fig. 2. Ring-Viskosimeter.

Es besteht aus 2 Flachringen A und B von 10 cm innerem und 13 cm äußerem Durchmesser. Der obere Ring A wird mit konstanter Geschwindigkeit durch einen Motor angetrieben; der untere, an der Achse S befestigte Ring B erfährt durch die zu messende Flüssigkeit, in welche beide Ringe eingetaucht werden, ein Drehmoment, dessen Wirkung durch die Waage P aufgehoben wird. Der Ring B ist in der achsialen Richtung durch die Schraube N beweglich, wodurch der Abstand zwischen A und B willkürlich eingestellt werden kann. Da die Ringflächen optisch flach und parallel sind, kann der Abstand d von 1 cm bis auf 0,0025 cm reduziert werden. A hat eine lineare Geschwindigkeit von 60 cm/sec; die Schergeschwindigkeit kann also zwischen 60 und 24000 sec^{-1} variiert werden — Werten, die gut in den geforderten Bereich der Schergeschwindigkeiten passen.

Im Gebrauch erzeugte dieses Gerät aber auch schon bei verhältnismäßig großem Ringabstand (geringer Schergeschwindigkeit) beträchtliche Wärmemengen. Obwohl sehr viel Probegut angewandt wurde, erhielt man in wenigen Minuten

bei einem Plattenabstand von 0,1 cm Temperaturerhöhungen von mehr als 25°, bei einem Plattenabstand von 0,01 cm sogar bis zu 45° C.

Es lag nahe, eine Vorrichtung zum Abkühlen der Meßflächen anzubringen. Folgende Überlegung ließ aber davon absehen: Die Wärme wird in der zwischen den Ringen bewegten Flüssigkeitsschicht erzeugt, die ein schlechter Wärmeleiter ist. Wenn es also auch mit Hilfe der Vorrichtung gelänge, die Temperatur der Ringe bei z. B. 20° C konstant zu halten, so würde doch die maßgebende Temperatur der Flüssigkeitsschicht höher sein und von den Ringen aus bis zur Mitte des Ringabstandes zunehmen. Man würde also trotz der Kühlvorrichtung mit unbekannten Temperaturen und einem unbekannten Temperaturgefälle arbeiten. Die Viskosität ist aber exponentiell von der Temperatur abhängig, d. h. man wäre trotz teuren Apparates nicht in der Lage, genaue Werte der scheinbaren Viskosität anzugeben.

Das einzig wirksame Verfahren, die durch ein unbekanntes Temperaturgefälle verursachten Störungen zu beseitigen, würde darin bestehen, während der Messung fortlaufend neues, auf einer bestimmten Temperatur gehaltenes Probegut durch den Apparat hindurchzuschicken. Eine solche Einrichtung hätte aber das Gerät noch wesentlich verteuert und für die Benutzung in der Industrie unbrauchbar gemacht. Auch von dieser Verbesserung des Apparates wurde deshalb Abstand genommen.

Der Mißerfolg gab Veranlassung, zunächst einmal an Farben einige Fließmessungen mit einfachen, aber ihrem Aufbau nach wenig einwandfreien Geräten auszuführen, um festzustellen, wie groß und von welcher Art eigentlich die unerwünschten Nebeneffekte sind. Wert wurde nur auf gleichbleibende Temperatur und hohe Schergeschwindigkeit gelegt.

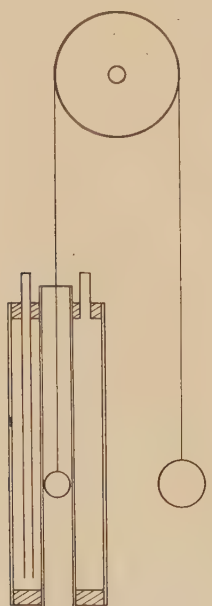


Fig. 3. Kugel-Viskosimeter.

Eines von diesen Instrumenten (Fig. 3) bestand aus einem Präzisionsglasrohr (KPG-Rohr) von 400 mm Länge und 15 mm Durchmesser mit einer zulässigen Abweichung von $\pm$ 0,025 mm. Eine Stahlkugel von 14,500 mm Durchmesser wurde an einem dünnen Stahldrahtseil befestigt und dieses über eine Rolle geführt. Am anderen Ende des Seiles konnten Gewichte angebracht werden. Die zu prüfende Flüssigkeit wurde in das KPG-Rohr, das mit Wasserkühlung versehen war, eingeführt, und die Stahlkugel mit Hilfe eines Stahlstabes bis zum unteren Ende des Rohres geschoben. Dann wurde die Zeit gemessen, die die Kugel unter dem Zug der angebrachten Gewichte brauchte, um eine bestimmte Strecke in dem Rohr zurückzulegen.

Eine derartige Viskositätsbestimmung hat verschiedene Mängel: Auf der kurzen Strecke, die die Flüssigkeit zwischen Kugel und Rohrwand durchströmt, kommt es nicht zur Ausbildung eines Strömungsgleichgewichts; man muß hinter der Stelle größter Strömungsgeschwindigkeit mit der Bildung von Wirbeln rechnen; die starke Beschleunigung, die die Flüssigkeit durch die Bewegung der Kugel erfährt — das von der bewegten Kugel verdrängte Flüssigkeitsvolumen muß zwischen Kugel und Rohrwand mit großer Geschwindigkeit hindurchfließen — führt zu verhältnismäßig großen Energieverlusten u. a. m.

Die Höchstgeschwindigkeit der zwischen Kugel und Rohrwand vorbeiströmenden Flüssigkeit ergibt sich gemittelt zu:

$$V = V_K \frac{R^2}{R^2 - r^2} \qquad (23)$$

wobei bedeutet: V_K die Geschwindigkeit der Kugel; R den Radius des Rohres; r den Radius der Kugel.

Bei dieser Gleichung ist das bedeutungslose Korrektionsglied vernachlässigt, das die Relativbewegung der Kugel im Verhältnis zum Rohr enthält; die Bewegung der Flüssigkeit, die die Folge des durch die Kugelbewegung verdrängten Volumens ist, überwiegt bei weitem.

Trotzdem waren die Meßergebnisse interessant, ja überraschend. Zur Untersuchung gelangten Leinöl, dünnes Standöl sowie Anreibungen von Leinöl mit Titandioxyd als Pigment. Die Ergebnisse mögen im folgenden wiedergegeben werden:

Bei Leinöl und Leinölstandöl war das Produkt Belastung × Zeit selbst bis zu hohen Kugelgeschwindigkeiten konstant! (Gemittelte höchste Strömungsgeschwindigkeit V = 100 cm/sec, einer Durchschnittsschergeschwindigkeit von rund 10^4 sec^{-1} entsprechend.) Es war dadurch möglich, den Apparat mit Hilfe von Ölen bekannter Viskosität zu eichen und auf Grund dieser Eichung „empirische" Viskositäten zu ermitteln.

Anwesenheit von nur 5 Vol.-Proz. Pigment (Titandioxyd) im Öl bewirkte aber schon eine Abhängigkeit der empirischen Viskosität von der Schergeschwindigkeit. Die empirische Viskosität μ stieg mit zunehmender Kugelgeschwindigkeit an, während bei größeren Mengen Pigment in Leinöl die gegenteilige Wirkung beobachtet wurde.

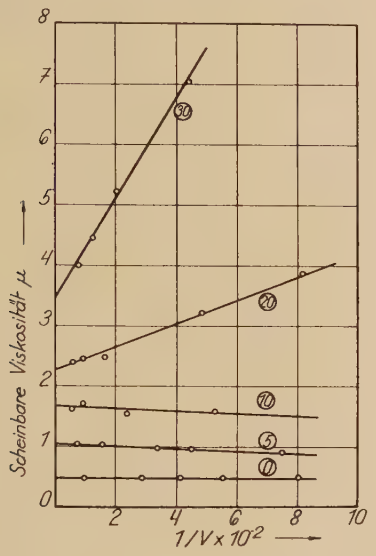


Fig. 4. Abhängigkeit der scheinbaren Viskosität μ von der Schergeschwindigkeit V. Titandioxyd in Leinöl bei 20° C. (Die in den Kreisen eingetragenen Zahlen geben den Volumenanteil Titandioxyd in Prozenten an.)

Fig. 4 gibt die gefundenen Werte der „empirischen" Viskosität in Abhängigkeit vom Kehrwert der gemittelten Höchstgeschwindigkeit wieder. Man kann gut erkennen, wie die ursprünglich vorzügliche Konstanz der bei Leinöl gemessenen Werte durch den Zusatz von Pigment verloren geht, und wie bei steigendem Pigmentgehalt anfänglich eine Abhängigkeit der Meßwerte von der Höchstgeschwindigkeit beobachtet wird, die der bei ≥ 20 Vol.-Proz. Titandioxyd zu beobachtenden Abhängigkeit gerade entgegengesetzt verläuft. Die Anreibung mit 10 Vol.-Proz. Titandioxyd nimmt eine Mittelstellung ein.

Auf die Geradlinigkeit der μ-Abhängigkeit sei hingewiesen.

Die physikalisch wenig einwandfreien Messungen erlauben keine eingehende Besprechung der Ergebnisse. Immerhin können folgende Aussagen gemacht werden:

1. Ein Ansteigen der μ-Werte bei steigender Schergeschwindigkeit war wegen Wirbelbildungen zu erwarten. Überraschend ist daher die beim reinen Öl gefundene Konstanz.

2. Das Auftreten der erwarteten Abhängigkeit bei geringem Pigmentgehalt dürfte auf die öfters beobachtete Erscheinung zurückzuführen sein, daß suspendierte Teilchen die Wirbelbildung begünstigen.

3. Die bei höheren Pigmentgehalten beobachtete entgegengesetzte Abhängigkeit, das Fallen der μ-Werte bei steigender Schergeschwindigkeit, ist die Folge der Strukturviskosität solcher Anreibungen.

Nach diesen Feststellungen wurde der Kugelapparat umkonstruiert, um den Einfluß der Wirbel zu vermindern: Die Kugel wurde durch ein Lawaczeksches Torpedo ersetzt (Fig. 5), so daß nun die Höchstgeschwindigkeit längs einer verhältnismäßig großen Fläche zur Geltung kommen konnte. Die dadurch zur Bewegung des Torpedos nötig gewordenen erheblich größeren Kräfte machten es erforderlich, die Geschwindigkeit des Torpedos beim Hineinpressen zu messen und nicht beim Herausziehen, wo der wirksame Druck nur höchstens 1 Atm. beträgt. An die eine Spitze des Torpedos mußte daher noch ein Stahlstab beweglich angebracht werden, der durch Gewichte beschwert werden konnte.

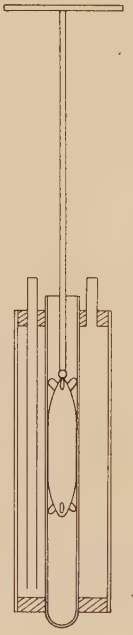


Fig. 5. Torpedo-Viskosimeter.

Die mit diesem Torpedogerät erhaltenen Ergebnisse zeigten tatsächlich eine deutliche Verringerung der durch kinetische Effekte verursachten Energieverluste. Die Handhabung des Gerätes ist jedoch schwierig, denn selbst für Flüssigkeiten von geringer Viskosität sind große Kräfte (Gewichte) notwendig, um die gewünschten hohen Schergeschwindigkeiten zu erhalten; für die Untersuchung zäher Flüssigkeiten bei hohen Schergeschwindigkeiten kommt es überhaupt nicht in Betracht. Von einer Wiedergabe der Meßergebnisse soll daher abgesehen werden, zumal nach den gemachten Feststellungen die Messungen mit solchen physikalisch nicht einwandfrei arbeitenden Instrumenten abgebrochen wurden.

Für die geplante Arbeit erwies sich also ein physiaklisch einwandfrei gebauter Apparat, der auch bei hohen Schergeschwindigkeiten durch Nebeneffekte nicht entstellte Werte zu liefern vermochte, als unumgänglich nötig.

Ein ideales Viskosimeter müßte u. a. folgende Eigenschaften haben: es müßte

1. einfach gebaut sein,
2. physikalisch einwandfrei und übersichtlich sein,
3. mit möglichst geringen Fehlern arbeiten,
4. bei möglichst gut definierten Schergeschwindigkeiten arbeiten,
5. Messungen auch bei hohen Schergeschwindigkeiten und dabei gut feststellbaren Temperaturen ermöglichen,
6. Messungen bei verschiedenen Temperaturen zulassen,
7. nur kleine Mengen der zu messenden Flüssigkeiten benötigen; es soll ferner
8. handfest,
9. billig,
10. leicht zu reinigen sein, u. a. m.

Keines der bekannten Meßgeräte vereinigt die genannten Eigenschaften in sich, aber auch keines kann so abgeändert werden, daß es sich dem Idealgerät nähert. Es wurde deshalb versucht, eine neue Viskosimeterart zu schaffen.

Nach dem Newton'schen Ansatz

$$K = F \cdot \frac{dv}{dz} \cdot \eta \qquad (1)$$

läßt sich die Viskosität folgendermaßen definieren: Sind zwei parallele Ebenen um den Abstand 1 voneinander entfernt, und ist der Zwischenraum zwischen den Ebenen, von denen die eine die Flächengröße 1 hat, mit Flüssigkeit angefüllt, so ist die Viskosität der Flüssigkeit gleich der Kraft, die die Einheitsfläche gegenüber der anderen parallel mit der konstanten Geschwindigkeit 1 zu bewegen vermag.

Ein physikalisch ideales Gerät würde demnach aus 2 parallelen Flächen bestehen, die (durch eine Kraft = 0) in einem bestimmten Abstand voneinander gehalten werden, und deren Zwischenraum mit der zu messenden Flüssigkeit gefüllt ist. Die eine Fläche müßte durch eine willkürlich veränderlich parallel angreifende Kraft mit möglichst verschiedenen und gut meßbaren Geschwindigkeiten an der anderen vorbeigeführt werden können. Aus Größe und Abstand der Flächen, Kraft und Geschwindigkeit ließe sich dann die Viskosität der Flüssigkeit in übersichtlicher Weise berechnen. Dieser Idealzustand möge durch Fig. 6 verdeutlicht werden. Die Verwirklichung des Ideales ist aber schwierig, und zwar besonders deshalb, weil die Flächen während des Versuches im gleichen Abstand voneinander

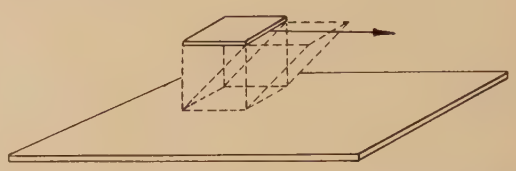


Fig. 6. Begriffsbestimmung des Viskositätskoeffizienten nach Newton, zeichnerisch dargestellt.

gehalten werden müssen, ohne daß dadurch Störungen hervorgerufen werden dürfen.

Beim Couette'schen Apparat des drehbaren Zylinders ist die Aufgabe des unveränderlichen Abstandes durch die festliegenden Radien des inneren und äußeren Zylinders von allen üblichen Apparaten noch am besten gelöst. Wir sahen aber, daß die durch die innere Reibung der Flüssigkeit verursachte Wärmeerzeugung genaue Messungen bei hohen Schergeschwindigkeiten unmöglich macht, und daß nur sehr kostspielige Viskosimeterbauarten einwandfreie Messungen ermöglichen würden (vgl. S. 286). Das Zylinderverfahren scheidet also für Messungen bei hohen Schergeschwindigkeiten ein für allemal aus.

Glücklicherweise gibt es nun ein anderes Prinzip, das Messungen gerade bei hohen Schergeschwindigkeiten ohne großen Aufwand zu machen erlaubt: das Prinzip des Gleitschuhes.

Dem im Maschinenbau häufig gebrauchten Gleitschuh liegt folgende Erscheinung zugrunde[17]):

Eine große Platte (B) möge waagerecht und, in geringem Abstand zu ihr, eine kleinere (A) leicht geneigt angebracht sein (vgl. Fig. 7). Zwi-

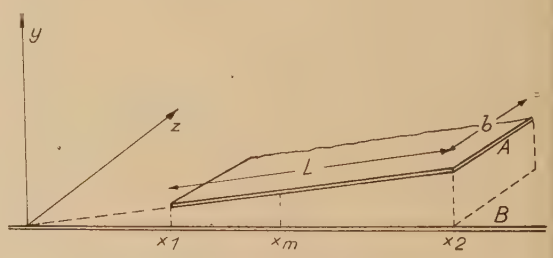


Fig. 7. Modell eines Gleitschuhes.

schen beiden Platten befinde sich eine zähe Flüssigkeit. Wird nun die große Platte in ihrer eigenen Ebene relativ zur kleineren bewegt, und zwar in der Richtung, nach der die kleinere Platte geneigt ist, so wird auf diese durch die innere Reibung der Flüssigkeit ein Druck nach oben ausgeübt, da die Flüssigkeit bestrebt ist, trotz der Verringerung des Plattenabstandes in der Bewegungsrichtung mitzulaufen.

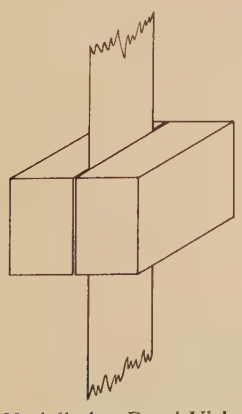
[17]) L. Gümbel und E. Everling, Reibung und Schmierung im Maschinenbau, 1. Aufl. (Berlin 1925).

Also auch dann, wenn die beiden Platten von außen zusammengedrückt werden, ist für Schmierung gesorgt, und der „Gleitschuh" arbeitet einwandfrei.

Um von diesem Vorbild zum Modell eines Viskosimeters zu kommen, braucht man sich nur noch eine dritte Platte spiegelbildlich zur oberen Platte A angeordnet zu denken. Bei Bewegung der waagerechten Platte wirkt jetzt offenbar auf die neue untere Platte genau derselbe Druck und in der gleichen Verteilung wie auf die obere Platte. Stehen die obere und untere Platte nun noch fest, so bedeutet das, daß die waagerechte Platte bei ihrer Bewegung von oben genau denselben Druck wie von unten erfährt, also genau in der Mitte zwischen oberer und unterer Platte gehalten wird. (Würde sich die waagerechte Platte einer der beiden feststehenden Platten nähern, so würde im gleichen Augenblick ein Druckunterschied auftreten und die waagerechte Platte zwangsläufig wieder in die Mitte zurückgedrängt werden.) Tritt endlich noch an die Stelle der mittleren Platte ein geschmeidiges Band, so ist das Modell des „Bandviskosimeters" fertig.

Bei der praktischen Ausführung wird man zweckmäßig an die Stelle von zwei feststehenden Platten kräftige und leicht zu handhabende Metallbacken nehmen, den Spalt zwischen diesen aufrecht stehen lassen, so daß das Band bequem durch angebrachte Gewichte hindurch „fallen" kann, und endlich wird man sich einer konstanten (sich nicht verjüngenden) Spaltbreite bedienen, um auf die einfachste Weise aus der Breite des Bandes, der Höhe der Metallbacken, dem (konstanten) Abstand zwischen Bandoberfläche und Metallbacken und der Fallgeschwindigkeit des Bandes den Viskositätskoeffizienten zu errechnen (Fig. 8).

Die Metallbacken mögen die Höhe H haben und sich im Abstand $2a$ voneinander befinden.



Filg. 8. Modell des Band-Viskosimeters.

Das Band möge die Breite B und die Dicke $2d$ haben. Der Abstand A zwischen Bandoberfläche und Metallbacken beträgt dann auf jeder Seite, wenn sich das Band genau in der Mitte des Spalts befindet,

$$A = (a - d). \tag{24}$$

Wird nun das Band mit der Geschwindigkeit V durch den Spalt gezogen, so ist die Schergeschwindigkeit, der die zwischen Band und Metallbacken eingebrachte Flüssigkeit unterliegt, gleich $\frac{V}{A}$. Die parallel angreifende Kraft, die das Band mit der Geschwindigkeit V durch den Spalt bewegt, ist dann:

$$K = 2\,BH \cdot \frac{V}{A} \cdot \eta = F \cdot \frac{V}{A} \cdot \eta \tag{25}$$

(= wirksame Fläche × Schergeschwindigkeit × Viskositätskoeffizient), ganz dem Ansatz (1) von Newton entsprechend. Durch Division mit $2\,BH$ folgt, wenn die Schubspannung mit τ bezeichnet wird,

$$\tau = \frac{V}{A} \cdot \eta \tag{26}$$

oder, wenn die Schergeschwindigkeit $\frac{V}{A}$ noch mit D gekennzeichnet wird,

$$\tau = \eta \cdot D. \tag{27}$$

Die Errechnung des Wertes von η ist also denkbar einfach und übersichtlich.

Eine nicht gar zu schwer verständliche rechnerische Behandlung des Gleitschuhes konnte nicht aufgefunden werden. Im folgenden möge deshalb die mathematische Ableitung der Wirkungsweise des Gleitschuhes in möglichst elementarer Form gebracht werden:

Die waagerechte bewegliche Platte sei B, sie liege in der x—z-Ebene des Koordinatensystems. Die leicht geneigte feststehende Platte sei A, ihre Breite b, sie beginne bei x_1 und ende bei x_2 und schließe mit der waagerechten Platte den Winkel ε ein mit dem Scheitel im Koordinatenanfangspunkt (Fig. 7). Der Plattenabstand, d. h. die Höhe der Flüssigkeitsschicht, sei h und die Geschwindigkeit, mit der sich die Platte B in ihrer eigenen Ebene zum Koordinatenanfangspunkt bewegt, sei

$$V = -\frac{dx}{dt}.$$

Da der Druck an den beiden äußersten Enden der Platte A nicht größer als Null sein kann, muß er irgendwo dazwischen ein Maximum haben, wo $\frac{dp}{dx} = 0$ ist; das möge bei x_m und dem Plattenabstand h_m der Fall sein, wo dann zugleich auch $\frac{dy}{dx} =$ konstant ist (vgl. Fig. 9). Die in der Zeiteinheit bewegte Flüssigkeitsmenge ist

$$q = b \cdot \frac{V \cdot h_m}{2} \tag{28}$$

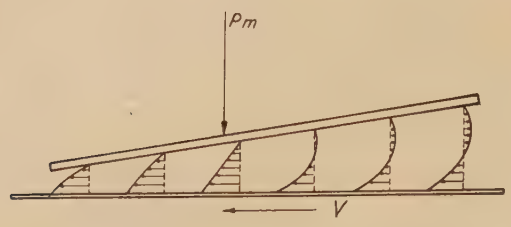


Fig. 9. Flüssigkeitsströmung im Gleitschuh.

(der Faktor $^1/_2$ erklärt sich daraus, daß die eine Platte ruht). Sie kann außerdem dargestellt werden durch

$$q = b \cdot \int_0^h v \cdot dy, \tag{29}$$

wo v die Geschwindigkeit der Flüssigkeit in der Höhe y bedeutet. Diese Geschwindigkeit setzt sich zusammen aus dem linearen Anteil, hervorgerufen durch die Vorwärtsbewegung der einen Platte:

$$V \cdot \frac{h-y}{h} \tag{30}$$

und dem parabolischen Anteil v^*, hervorgerufen durch die Wirkung des Druckes.

Dieser parabolische Anteil errechnet sich wie folgt:

Es werde die x-Achse um den Betrag $h/2$ nach oben verschoben; die Werte $y - h/2$ mögen mit y' bezeichnet werden. Ist dx die Strecke, auf der der Druck dp wirksam ist, so ist die auf einen Querschnitt von der Höhe $2y'$ wirkende Kraft:

$$K_q = b \cdot 2y' \cdot dp. \tag{31}$$

Diese Kraft ist entgegengesetzt gleich der Flüssigkeitsreibung an den beiden den Querschnitt begrenzenden Flächen:

$$K_r = -2 \cdot b \cdot dx \cdot \frac{dv^*}{dy'} \cdot \eta, \tag{32}$$

so daß gilt:

$$y' \cdot dp = -dx \cdot \frac{dv^*}{dy'} \cdot \eta. \tag{33}$$

Integration liefert:

$$\frac{dp}{dx} \int y'\, dy' = -\eta \int dv^* \tag{34}$$

$$\frac{dp}{dx} \cdot \frac{y'^2}{2} = -\eta v^* + C. \tag{35}$$

Da $v^* = 0$ wird für $y' = \pm \frac{h}{2}$ ist

$$C = \frac{1}{2} \frac{dp}{dx} \left(\frac{h}{2}\right)^2 \tag{36}$$

und es gilt:

$$\frac{1}{2} \frac{dp}{dx} \left(y'^2 - \left(\frac{h}{2}\right)^2\right) = -\eta \cdot v^*. \tag{37}$$

Wird nun y' wieder ersetzt durch $y - \frac{h}{2}$, so erhält man

$$v^* = \frac{1}{2\eta} \cdot \frac{dp}{dx} \cdot y\,(h-y) \tag{38}$$

als parabolisches Glied.

Es ist also

$$v = V \cdot \frac{h-y}{h} - \frac{1}{2\eta} \cdot \frac{dp}{dx} \cdot y \cdot (h-y). \tag{39}$$

Wird dieser Wert in die Gleichung (29) eingesetzt, so erhält man:

$$q = \frac{b\,h}{2} \left(V - \frac{h^2}{6\eta} \cdot \frac{dp}{dx}\right). \tag{40}$$

Da nun q auch gleich $b \cdot \frac{V \cdot h_m}{2}$ ist, gilt

$$\frac{dp}{dx} = 6\eta V \frac{h - h_m}{h^3}. \tag{41}$$

Wird schließlich noch der Winkel im Bogenmaß ausgedrückt, so daß $h = \varepsilon \cdot x$ ist, wird aus (41)

$$dp = \frac{6\eta V}{\varepsilon^2} \cdot \frac{x - x_m}{x^3}\, dx. \tag{42}$$

Nun ist $p = 0$ für $x = x_1$, so daß geschrieben werden kann:

$$\int_0^p dp = \frac{6\eta V}{\varepsilon^2} \int_{x_1}^x \frac{x - x_m}{x^3}\, dx \tag{43}$$

oder

$$p = \frac{6\eta V}{\varepsilon^2} \left[\left(\frac{1}{x_1} - \frac{1}{x}\right) - \frac{x_m}{2}\left(\frac{1}{x_1^2} - \frac{1}{x^2}\right)\right]. \tag{44}$$

Für $x = x_2$ wird $p = 0$ und damit auch der Ausdruck in eckigen Klammern, wodurch sich für x_m errechnet:

$$\frac{x_m}{2} = \frac{x_1 \cdot x_2}{x_1 + x_2}. \tag{45}$$

Wird dieser Wert für $\frac{x_m}{2}$ eingesetzt, so erhält man schließlich:

$$p = \frac{6\eta V}{\varepsilon^2} \cdot \frac{(x - x_1)(x - x_2)}{x^2 (x_1 + x_2)}. \tag{46}$$

Das heißt: der auf die obere, geneigte Platte ausgeübte Druck ist der Geschwindigkeit der Bewegung und dem Viskositätskoeffizienten der Flüssigkeit direkt verhältnisgleich. Er nimmt ab mit fallendem Winkel ε — wie man sich leicht überzeugt, indem man h/x für ε setzt — und ist an der nach unten geneigten Hälfte der Platte am größten (vgl. Fig. 10). Damit ist durch

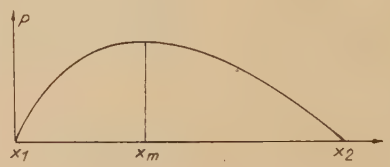


Fig. 10. Druckverteilung im Gleitschuh.

Rechnung bewiesen, daß der Flüssigkeitsdruck tatsächlich bestrebt ist, die Platten parallel auszurichten bzw. das Band im Viskosimeter in der Mitte des Spaltes laufen zu lassen.

Der Vollständigkeit halber sei noch kurz der Fall der abgerundeten Kante besprochen (Fig. 11). Es gilt

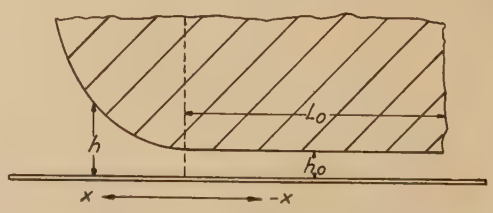


Fig. 11. Gleitschuh mit abgerundeter Kante.

auch hier die Gleichung (41), nur ist h jetzt eine andere Funktion von x. Hat die Abrundung die Form einer Parabel, so ist

$$h = h_0 + \frac{x^2}{2\varrho} \tag{47}$$

oder

$$h = h_0 (1 + \xi^2 x^2), \tag{48}$$

wenn $\xi^2 = \frac{1}{2\varrho h_0}$ gesetzt wird und ϱ den Parameter der Parabel bedeutet. Wird $h_m = \alpha h_0$ gesetzt, so ergibt die Rechnung:

$$\alpha = \frac{4}{3} - \frac{8 h_0^2 \cdot \xi p_0}{9 \pi \eta V} \tag{49}$$

oder $1{,}33 > \alpha > 1$ [denn h_m ist mindestens $= h_0$; vgl. (48)]. Dabei bedeutet p_0 den Druck an der Stelle, wo die Parabel in die Gerade übergeht. Es ist

$$p_0 = \frac{2\eta V}{h_0^2 \left(\frac{1}{L_0} + \frac{16}{3\pi\sqrt{2\varrho h_0}}\right)} \tag{50}$$

oder wenn h_0 und ϱ gegenüber L_0 klein sind

$$p_0 = \frac{3}{4}\pi \cdot \frac{\eta V}{h_0} \sqrt{\frac{\varrho}{2 h_0}}. \tag{51}$$

Die Rechnung zeigt also, daß mit Verkleinerung von h_0 der Wert p_0 sofort zunimmt, d. h. daß sich das Band des Viskosimeters sofort in die Mitte einstellen muß, wenn es durch abgerundete Kanten in den Viskosimeterspalt einläuft. Zur Verdeutlichung mögen die Fig. 12a und 12b dienen, in denen die Druckverteilung bei symmetrischem und asymmetrischem Durchtritt des Bandes durch den Spalt wiedergegeben ist.

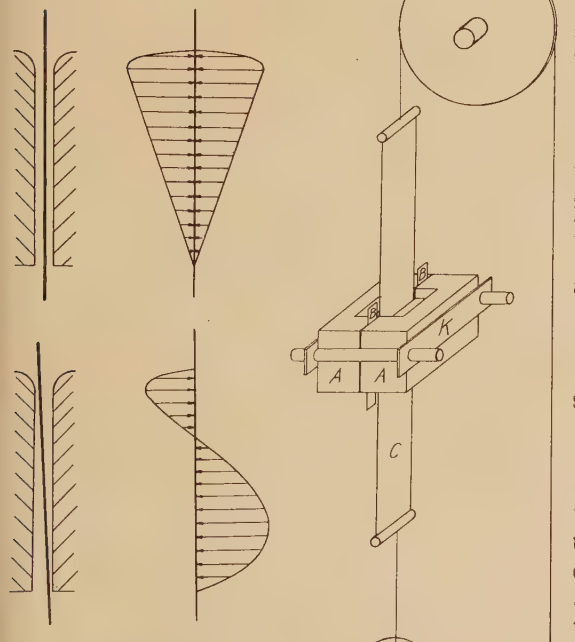


Fig. 12
Druckverteilung im Band-Viskosimeter.

Fig. 13. Band-Viskosimeter.

Fig. 13 zeigt den Bau des Apparates, wie er in vorliegender Arbeit gebraucht wurde. Die beiden Metallbacken (A) haben eine Aussparung, die als Vorratsbehälter für die zu messende Flüssigkeit dient. Das Band (C) wird durch den Spalt gezogen, der zwischen den beiden Metallbacken entsteht durch das Einlegen von zwei Metallplättchen (B) genau bekannter Dicke, sog. Spionen. Das Ganze wird durch eine Klammer (K) zusammengehalten und an einem Stativ befestigt. An dem unteren Ende des Bandes, welches ungefähr 60 cm lang, 3 cm breit und 0,005 cm dick ist, ist ein auswechselbares Gewicht (G) mittels einer Klammer und Schnur befestigt. An dem oberen Ende des Bandes ist durch eine ähnliche Klammer eine lange Schnur angebracht, die über eine Rolle geführt wird und mit einem Gegengewicht versehen ist. Das Gegengewicht ist gerade schwer genug, um das Gewicht des Bandes, der beiden Klammern und das Gewicht der Flüssigkeit auszugleichen, die bei der Messung am Band haften bleibt. (Diese Korrektur ist meist zu vernachlässigen und kann, wenn nötig, aus den Meßwerten durch Rechnung ermittelt werden.) Die lange Schnur ist außerdem mit zwei Marken versehen (die 40 cm auseinander liegen), damit die Geschwindigkeit des Bandes mit Hilfe einer Stoppuhr leicht festgestellt werden kann.

Zur Temperaturreglung sind die Metallbacken hohl, so daß es möglich ist, temperiertes Wasser durch den Apparat hindurchzuleiten. Dieses wird zweckmäßig einem Höppler-Ultra-Thermostaten entnommen, mit dem eine Temperaturkonstanz von $\pm 0{,}05^0$ C erreicht werden kann.

Beim Gebrauch des Apparates stellte es sich als vorteilhaft heraus, die obere und untere Kante der Metallbacken abzurunden, um die Gleitschuhwirkung zu verstärken. An der oberen Kante stellt sich dadurch das Band besser und schneller in die Spaltmitte ein, und an der unteren Kante wird die Bildung unregelmäßiger, streifiger Flüssigkeitsfiguren unterdrückt.

Zuerst machte die Beschaffung eines geeigneten Bandes Schwierigkeiten. Das Band muß dünn und geschmeidig sein, sich jedoch nur schwer dehnen lassen, es darf ferner keine Flüssigkeiten absorbieren und muß gute Dickenkonstanz aufweisen.

Zellulose-Triazetat-Bänder von 0,005 cm Dicke haben sich als brauchbar erwiesen, wenn möglichst ebene und von Verunreinigungen freie Stücke ausgesucht werden. Aluminiumbänder sind schon

durch eine gewisse Steifheit und Sprödigkeit unbrauchbar, Stahlbänder aber von $\leq 3 \cdot 10^{-3}$ cm Dicke scheinen geeignet zu sein, zumal sie eine sehr gute Dickenkonstanz aufweisen. Da sie aber empfindlicher und schwerer zu erhalten sind als die erwähnten Zellulose-Triazetat-Bänder, wurden in der vorliegenden Arbeit nur diese benutzt.

Eine Messung mit dem Bandviskosimeter geht folgendermaßen vor sich:

Nachdem Backen und Spione gut gesäubert sind, alles sorgfältig zusammengeschraubt und der Thermostat angeschlossen ist, wird das Band durch den Spalt geführt, die Gewichtsklammer befestigt und oben in die Aussparung der Backen die zu messende Flüssigkeit gegeben. Dann wird gewartet, bis die Flüssigkeit die vorgeschriebene Temperatur angenommen hat.

Um die Zeit bis zur Temperatureinstellung abzukürzen, zieht man das Band wiederholt durch den Spalt auf und ab. Die Flüssigkeit wird auf diese Weise gut gemischt und in innige Berührung mit dem auf konstanter Temperatur gehaltenen Metall gebracht. Man wird dabei einen Nachteil in der Bedienung des Apparates bemerken: beim Hochziehen des Bandes bleibt störend viel Flüssigkeit haften, die das Band beschwert und je nach ihrer Zähigkeit schneller oder langsamer in unkontrollierbarer Menge zum Vorratsbehälter zurückfließt.

Bei der Ausführung der eigentlichen Messung muß dieser Fehler unbedingt beseitigt werden. Man legt dazu vor dem Hochziehen des Bandes, vorn und hinten, zu beiden Seiten der Spione, Glasstäbe und drückt diese an die Spione fest an, so daß das Band von den Glasstäben im selben Abstand wie von den Metallbacken umschlossen wird. Wird nun das Band hochgezogen, so wird alle überschüssige Flüssigkeit abgestreift — direkt in den kleinen Vorratsbehälter hinein — und es bleibt nur soviel haften wie auch beim Messen, d. h. beim Fallen des Bandes durch die Metallbacken. Damit ist der Fehler beseitigt und obendrein der Vorteil erreicht, daß das Band vor und nach dem Durchtritt durch den Spalt dasselbe Gewicht aufweist. (Die Bedienung der Glasstäbe wird vereinfacht, wenn man sie an ihrem einen Ende zusammen in einen engen Gummiring (Schlauchabschnitt) steckt. Man kann sie dann bequem von der Seite her über die Spione schieben und mit einer Hand andrücken, so daß die andere Hand zum Hochziehen des Bandes frei ist.)

Nun wird die eigentliche Messung vorgenommen: es wird nichts anderes getan, als die Zeit abgestoppt, die das Band braucht, um die an der langen Schnur durch zwei Marken gekennzeichnete Strecke zu durchfallen. Die Zeit zusammen mit dem an der Gewichtsklammer angebrachten Übergewicht, das die Bewegung des Bandes bewirkt, lassen dann den Viskositätskoeffizienten leicht errechnen. Um Fehler auszuschließen, wird die Messung einige Male wiederholt und zugleich das Übergewicht verändert. Die Änderung des Übergewichts ist nötig, um festzustellen, ob es sich um „scheinbare", d. h. schergeschwindigkeitsabhängige Viskosität handelt oder nicht.

Man könnte Bedenken haben, die Temperaturreglung sei bei höheren Temperaturen nicht mehr voll wirksam. Das (hochgezogene) Band ist der Zimmertemperatur ausgesetzt, die Metallbacken und die Flüssigkeiten haben aber eine wesentlich höhere Temperatur (z. B. 50° C), beim Fallen des Bandes könnten also unübersehbare Temperaturverhältnisse entstehen, die zu Fehlerergebnissen führen. Eigens daraufhin angestellte Versuche zeigten jedoch, daß sich die Temperatur des Bandes merkwürdigerweise nicht bemerkbar macht. Es war einerlei, ob man das Band mit warmer Luft vorwärmte oder nicht: die gemessenen Fallzeiten blieben dieselben. Die Bedienung des Bandviskosimeters bleibt also auch beim Arbeiten mit erhöhter Temperatur denkbar einfach.

Es mögen hier einige Messungen wiedergegeben werden, die an Ölen ausgeführt wurden: Die Tabelle I läßt die Versuchsgenauigkeit sowie die Unabhängigkeit der bei 50° C erhaltenen Werte von der Vorwärmung des Bandes gut erkennen.

Tabelle I. Leinölstandöl, gemessen bei 50° C.

Angebrachtes Übergewicht	100	50	30	20
Laufzeit in sec mit Vorwärmung des Bandes auf 50° C	8,5 8,5 8,4	16,7 16,7 16,5 16,5	27,2 27,2 27,4 27,3	42,1 41,9 42,2
Durchschnittl. Wert	8,47	16,60	27,28	42,07
Laufzeit in sec ohne Vorwärmung des Bandes	8,5 8,5 8,5	16,5 16,6 16,7 16,7	27,2 27,4 27,3 27,3	42,2 41,9 42,0 41,9
Durchschnittl. Wert	8,50	16,62	27,30	42,00

Bei der Beschreibung des Bandviskosimeters war auf die Notwendigkeit hingewiesen, ein dünnes, geschmeidiges Band zu gebrauchen. Die Geschmeidigkeit des Bandes ist nötig, um Energieverluste durch die Gleitschuhwirkung nach Möglichkeit zu vermeiden. Wäre das Band nämlich steif, so würde immer dann ein zu großer Viskositätskoeffizient gefunden werden, wenn der Spalt zwischen den Metallbacken nicht genau lotrecht

steht oder das hochgezogene Band sich nicht genau lotrecht über dem Spalt befindet. In beiden Fällen würde ein steifes Band schief durch den Spalt laufen und für eine bestimmte Fallgeschwindigkeit ein größeres Übergewicht erfordern als ein Band, das sich dank seiner Geschmeidigkeit leicht, d. h. ohne wesentlichen Energieaufwand, in die Spaltmitte einstellt. Dieser Umstand ist von großer Wichtigkeit: der geringe Abstand von nur 0,0050 cm (50 μ) zwischen Bandoberfläche und Metallbacken macht nämlich eine genaue Einstellung — lotrechter Spalt, lotrecht über seiner Mitte angeordnetes Band — äußerst schwierig, ja praktisch unmöglich; das Bandviskosimeter muß also unter allen Umständen derart beschaffen sein, daß von einer Feineinstellung abgesehen werden kann. Wie gering bei einem geschmeidigen Band der zum Einstellen in die Spaltmitte nötige Energieaufwand ist, zeigten Versuche, bei denen der Spalt absichtlich etwas geneigt aufgestellt wurde: es ergaben sich praktisch dieselben Werte wie bei lotrecht stehendem Spalt (Tabelle II).

Tabelle II. Abhängigkeit der Fallzeit von der Neigung des Spalts. Leinöl-Standöl 20° C.

Angebrachtes Übergewicht	300	200	100	50	30
Fallzeit in sec mit lotrecht stehendem Spalt	14,3	21,5	44,0	90,2	156,2
	14,3	21,5	44,0	90,2	156,4
	14,2	21,5	43,9	90,3	156,3
Durchschn. Wert	14,27	21,50	43,97	90,23	156,37
Fallzeit in sec mit Spaltneigungswinkel rd. 1°	14,2	21,4	44,0	90,3	156,4
	14,3	21,5	44,0	90,2	156,6
	14,2	21,5	44,1	90,3	156,3
Durchschn. Wert	14,23	21,47	44,03	90,27	156,43
Fallzeit in sec mit Spaltneigungswinkel rd. 2°	14,3	21,5	44,1	90,3	156,8
	14,3	21,6	44,1	90,4	156,3
	14,2	21,5	44,2	90,2	156,5
Durchschn. Wert	14,27	21,53	44,13	90,30	156,53
Fallzeit in sec mit Spaltneigungswinkel rd. 5°	14,4	21,6	44,2	90,4	156,9
	14,4	21,5	44,1	90,4	156,9
	14,3	21,7	44,2	90,2	156,6
Durchschn. Wert	14,37	21,60	44,17	90,33	156,80

Aus dem benutzten Übergewicht und der gemessenen Fallzeit errechnet sich der Viskositätskoeffizient nach der Gleichung:

$$\eta = k \cdot G \cdot T. \qquad (55)$$

wo G das Übergewicht, T die Fallzeit und k die Apparatekonstante bedeutet, die sich aus den Abmessungen des Bandviskosimeters ergibt.

Eine hinreichend genaue Angabe des Wertes G bereitet bei zähen Flüssigkeiten mit einem Viskositätskoeffizienten von mehr als etwa 5 Poise keine Schwierigkeiten, denn das Gewicht des hochgezogenen, mit der Flüssigkeit behafteten Bandes kann bequem durch ein Gegengewicht ausgeglichen werden; auch ist das Gewicht der Flüssigkeitsschicht im Verhältnis zum Übergewicht meistens völlig bedeutungslos. Anders bei dünnen Flüssigkeiten! Hier kann das Gewicht der Flüssigkeitsschicht mit dem Gegengewicht nicht gut ausgeglichen werden; die durch die Glasstäbe im Abstand der Spione gebildete Schicht läuft ab und ihr Gewicht von rund 1 g, steht schon zu dem verhältnismäßig kleinen Übergewicht von 100 g oder weniger, wie es für dünne Flüssigkeiten in Betracht kommt, in einem Verhältnis, das der Meßgenauigkeit des Bandviskosimeters entspricht; die mit dem Bandviskosimeter ermittelten Werte schwanken nämlich — wenigstens bei Pigmentsuspensionen — um etwa $\pm$ 2 Proz. Mit anderen Worten: sobald das angewandte Übergewicht G_a nur 100 g oder weniger beträgt, muß das Gewicht der Flüssigkeitsschicht berücksichtigt werden, die bei der Messung, d. h. beim Auftreten des Bandes aus dem Spalt haften bleibt und zur Abwärtsbewegung des Bandes beiträgt. Die Berücksichtigung ist nur dann überflüssig, wenn die Flüssigkeitsschicht gut haftet und im Gegengewicht ausgeglichen werden kann. Die Anwendbarkeit des beschriebenen Viskosimeters findet also bei solchen Flüssigkeiten ihre Grenze, die dünn und zugleich pseudoplastisch sind.

Das Gewicht der Flüssigkeitsschicht, das dem Übergewicht hinzugezählt werden muß, wird am besten durch Rechnung gefunden. Beträgt das angewandte Übergewicht G_a und gehören die Werte mit gleichem Kennzeichen zusammen, so ist das Gewicht der Flüssigkeitsschicht:

$$g = \frac{G_{a_2} T_2 + G_{a_1} T_1}{T_1 - T_2} \qquad (52)$$

und das tatsächlich wirksame Übergewicht

$$G = G_a + g. \qquad (53)$$

Es gibt eine einfache Methode, die Richtigkeit der angewandten Rechnung und damit die Brauchbarkeit des Bandviskosimeters überhaupt nachzuprüfen: man trägt die bei echten Flüssigkeiten gemessenen Werte der Fallgeschwindigkeit oder einfacher den Kehrwert der Versuchsdauer $1/T$ gegen die Übergewichte G graphisch auf und stellt fest, ob die eingetragenen Werte durch eine Gerade verbunden werden können, die durch den Nullpunkt geht.

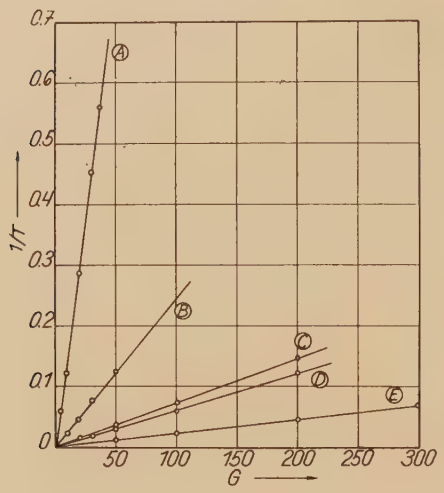


Fig. 14. Abhängigkeit der Fallgeschwindigkeit vom Übergewicht G. — (A) Leinöl; 20° C. — (B) Mineralöl I; 20° C. — (C) Mineralöl II; 20° C. — (D) Mineralöl III; 20° C. — (E) Standöl; 20° C.

In Fig. 14 sind die Werte aufgetragen, die bei Leinöl, dünnem Standöl und drei Mineralölen erhalten wurden: bei allen fünf Ölen liegen die Werte auf einer durch den Nullpunkt gehenden Geraden! Nimmt man nun noch hinzu, daß die im Bandviskosimeter bestimmten Viskositäten in völliger Übereinstimmung mit den im Höppler-Viskosimeter erhaltenen Werten stehen, so dürfte schon allein damit die Brauchbarkeit des im Bandviskosimeter angewandten Gleitschuhprinzips ausreichend bewiesen sein.

Bei der Besprechung der einfachsten Grundlagen des Bandviskosimeters (s. S. 289) wurde die Beziehung aufgestellt:

$$K = 2\,BH \cdot \frac{V}{A} \cdot \eta \qquad (25)$$

oder

$$\eta = \frac{A \cdot K}{2\,BH \cdot V}. \qquad (54)$$

Wird die Kraft K in Gramm gemessen und für die Geschwindigkeit V das Verhältnis: Fallstrecke : Fallzeit $= \frac{L}{T}$ eingesetzt, so wird aus (54)

$$\eta = \frac{A \cdot 981}{2\,BH \cdot L} \cdot G \cdot T = k \cdot G \cdot T, \qquad (55)$$

d. h. die Apparatekonstante k ist aus den Abmessungen des Bandviskosimeters äußerst einfach zu errechnen:

$$k = \frac{A \cdot 981}{2\,BH \cdot L}. \qquad (56)$$

Stimmt sie mit der praktisch gefundenen überein, die mit Hilfe eines Öles bekannter Viskosität leicht zu ermitteln ist, so ist damit gesagt, daß die geforderte Beziehung

$$K = 2\,BH \cdot \frac{V}{A} \cdot \eta \qquad (25)$$

auch tatsächlich gültig ist. Durch Rechnung wurde gefunden:

$$k = 7{,}2 \cdot 10^{-3},$$

durch Eichung mit Ölen bekannter Viskosität:

$$k = 7{,}6 \cdot 10^{-3}.$$

d. h. Rechnung und Meßergebnis stimmen überein, und die Tauglichkeit des Bandviskosimeters findet abermals eine Stütze.

Die Übereinstimmung kann als ausreichend angesehen werden, denn die Abweichung von rund 5 Proz. liegt völlig in dem Bereich der Dickenschwankungen des Bandes. Insbesondere müßten auch die Werte vertauscht gefunden werden, wenn es sich um eine systematische Abweichung handeln würde: bei Eichung hätte gerade der kleinere Wert erhalten werden müssen, da das Produkt $G \cdot T$ (durch merklichen Energieverlust) nur zu groß, aber niemals zu klein ausfallen kann.

Schließlich wurde noch ein anderer Weg beschritten, um festzustellen, ob die grundsätzlichen theoretischen Erwägungen, die zum Bau des Bandviskosimeters geführt hatten, einer Prüfung standhalten. Es war

$$\tau = \frac{V}{A} \cdot \eta \qquad (26)$$

oder

$$\tau = \frac{L}{T \cdot A} \cdot \eta, \qquad (57)$$

wenn L die Fallstrecke und T die Fallzeit bedeutet. Wird L konstant gehalten und stets dieselbe Flüssigkeit gebraucht, so gilt also

$$\tau\,T = \frac{1}{A}\,\text{konst.} \qquad (58)$$

d. h. τT aufgetragen gegen $\frac{1}{A}$ muß eine Gerade ergeben. In Fig. 15 sind die gefundenen Werte (τ in Gramm gemessen, d. h. als Übergewicht G) aufgetragen; es ergibt sich eine Gerade, wie erwartet werden mußte.

Die Verlängerung der Geraden geht allerdings nicht genau durch den Nullpunkt, wie theoretisch zu fordern ist. Diese Abweichung von der Theorie dürfte aber keine grundsätzliche Bedeutung haben, denn die Oberfläche des Zellulosetriazetat-Bandes ist nicht völlig eben und seine durchschnittliche Schichtdicke sicherlich nicht genau 50 μ, wie es bei der Berechnung der Werte $1/A$ auf Fig. 15 angenommen ist.

Insgesamt fünf Tatsachen sprachen jetzt für die Brauchbarkeit des Bandviskosimeters:

1. die Reproduzierbarkeit der gemessenen Werte,
2. die Unabhängigkeit der gemessenen Werte von der mehr oder weniger lotrechten Einstellung des Spaltes,
3. die geradlinige Abhängigkeit der Fallgeschwindigkeit vom Gewicht,

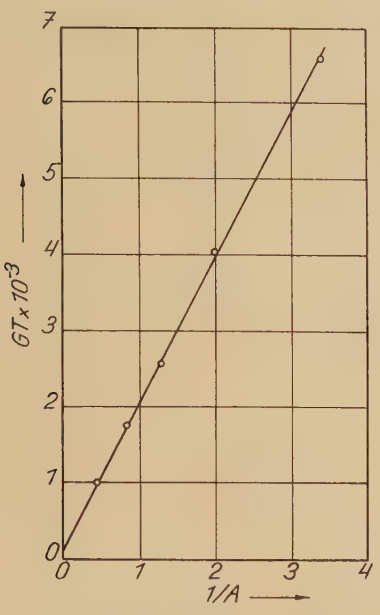


Fig. 15. Abhängigkeit des Produktes GT von der Schichtdicke A.

4. die geradlinige Abhängigeit des Produktes $\tau \cdot T$ vom Kehrwert des Abstandes: Bandoberfläche—Metallbacke $1/A$,
5. die Übereinstimmung der errechneten mit der gefundenen Apparatekonstanten.

Es erschien daher erlaubt, Messungen mit dem Bandviskosimeter den geplanten Untersuchungen zugrunde zu legen.

Lehrreich ist eine Gegenüberstellung des Bandviskosimeters und des Zylinderapparates. Bei diesem war die Schergeschwindigkeit

$$D = \frac{dv}{dr} = W \frac{R_1}{R_2 - R_1} = W \frac{R}{\Delta R}, \qquad (20)$$

sofern ΔR gegenüber R vernachlässigt werden konnte. $\frac{\Delta R}{R}$ wird nun um so kleiner, d. h. ΔR kann gegenüber R um so mehr vernachlässigt werden, je größer R wird; die Bedingung, unter der $D = W \frac{R}{\Delta R}$ fehlerlos gilt, ist also durch $R = \infty$ erfüllt, wo die Zylinderflächen nicht mehr gekrümmt, sondern eben sind. Da nun nach (1)

$$K = F \cdot D \cdot \eta \quad \left(\text{es ist } D = \frac{dv}{dz}\right)$$

ist, so gilt

$$K = F \cdot W \cdot \frac{R}{\Delta R} \cdot \eta \qquad (59)$$

und nach Einführung der absoluten Geschwindigkeit V an Stelle der Winkelgeschwindigkeit W (es ist $V = W \cdot R$):

$$K = F \frac{V}{\Delta R} \eta. \qquad (60)$$

Wird schließlich noch ΔR, der Abstand der (ebenen) Zylinderflächen mit A bezeichnet, so wird aus (60)

$$K = F \cdot \frac{V}{A} \cdot \eta \qquad (61)$$

die Gleichung, die wir für das Bandviskosimeter gültig gefunden haben! Mit anderen Worten: das Bandviskosimeter ist sozusagen ein Zylinderapparat, dessen Radien unendlich groß sind.

Ein grundsätzlicher Unterschied besteht jedoch insofern, als beim Zylinderapparat der Abstand $\Delta R = A$ durch die Zylinderradien gegeben ist, während er sich beim Bandviskosimeter erst durch die Gleitschuhwirkung einstellt. Die Konstanz der Schergeschwindigkeit wird dadurch etwas gestört.

Während aber beim Zylinderapparat die erzeugte Reibungswärme bei hoher Schergeschwindigkeit unkontrollierbare Temperaturverhältnisse zur Folge hat, die nur durch großen apparativen Aufwand beseitigt werden können (vgl. die Ausführungen auf S. 286), ist die Temperaturregelung beim Bandviskosimeter denkbar einfach. Hier brauchen nur die feststehenden Geräteteile auf konstante Temperatur gebracht zu werden, und die Zufuhr immer neuer Flüssigkeit der gewünschten Temperatur — die Hauptbedingung für das Aufrechterhalten konstanter Temperatur bei hohen Schergeschwindigkeiten — erfolgt selbsttätig während der Messung.

* * *

Die Vorzüge des Bandviskosimeters lassen sich wie folgt kurz zusammenfassen:

Das Bandviskosimeter ist einfach und physikalisch übersichtlich gebaut,
es arbeitet bei bequem regelbaren Schubspannungen sowie hohen und gut definierten Schergeschwindigkeiten, ohne daß merkliche Energieverluste kinetischer Art auftreten,
es ist handfest, billig, leicht zu reinigen,
es ist einfach zu bedienen, und die Temperatur ist einfach zu regeln,
es benötigt nur kleine Mengen Flüssigkeit,
es erfaßt einen Viskositätsbereich, der sich über mehrere Zehnerpotenzen erstreckt.

Offenbar erfüllt also das Bandviskosimeter einen großen Teil der Forderungen, die oben S. 288 an ein ideales Gerät gestellt wurden, und kann daher als eine Bereicherung auf dem Gebiete der Viskositäts-Meßgeräte gelten.

Mit den voranstehend angeführten fünf Tatsachen, die die Brauchbarkeit des Bandviskosimeters darlegen, soll selbstverständlich nicht die Untersuchung des Viskosimeters als in jeder Weise ausreichend hingestellt werden. Eine umfassende Theorie des Instrumentes

zu entwickeln und seine Zuverlässigkeit, insbesondere die Grenzen seiner Anwendungsmöglichkeit einwandfrei klarzulegen, erfordert sicher noch viel Arbeit. So muß noch untersucht werden, welchen Einfluß die Breite und besonders die Länge der Metallbacken hat, wie die Bandbreite und Banddicke in die Messungen eingeht, welcher Bruchteil der Energie durch die Gleitschuhwirkung beim Fallen des Bandes verlorengeht usw. In der vorliegenden Arbeit wurde von all diesen Untersuchungen abgesehen, da das Bandviskosimeter nur Mittel zum Zweck war; es genügte die Feststellung, daß der Apparat eine ausreichende Meßgenauigkeit besaß und die Anwendung des Gleitschuhprinzips kein Fehlgriff war.

Es sei hier noch eine andere Konstruktion des Bandviskosimeters beschrieben, die u. a. den Vorteil hat, Korrekturen für geringe Gewichte zu vermeiden und auch die Viskositätsbestimmung an dünnen Flüssigkeiten zu ermöglichen: das Band wird mit Hilfe eines Motors waagerecht durch einen waagerecht stehenden Spalt gezogen und die auf die Backen ausgeübte Kraft (die Schubspannung) mit einer geeichten Feder gemessen (siehe Fig. 16). Die Feder ist emp-

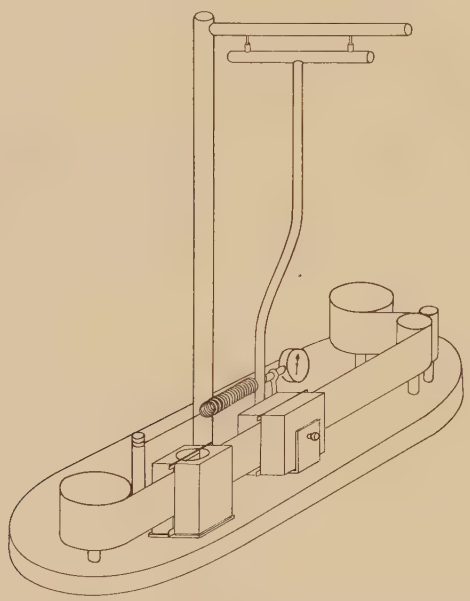


Fig. 16. Band-Viskosimeter mit horizontal laufendem Bande.

findlich, so daß sie noch Werte, die kleiner als etwa 0,3 Poisen — d. i. die Grenze der einfachen Konstruktion mit dem Fallgewicht — zu messen erlaubt, und die Bandgeschwindigkeit kann durch einfache Zahnradübersetzung in weiten Grenzen geregelt werden, so daß in einem wesentlich größeren Schergeschwindigkeitsbereich gemessen werden kann. Leider war es nicht möglich, das Instrument zu benutzen: Zellulosetriazetatfilme von ausreichender Dickenkonstanz, insbesondere von ausreichender Sauberkeit der Oberfläche über eine Strecke von vielen Metern, waren nicht erhältlich. (Unreinigkeiten im Band, kleine Erhöhungen durch Staubteilchen usw., die bei der Fabrikation in die Zellulosetriazetatmasse gelangt sind, verursachen starkes Schwanken der Meßfeder.) Die Beschaffung von Stahlbändern, die diesen Nachteil nicht gehabt haben würden, bereitete Schwierigkeiten.

Zusammenfassung (Erster Teil).

Die Bedeutung des schergeschwindigkeitsunabhängigen Viskositätskoeffizienten η wird an Hand des Differentialansatzes von Newton auseinandergesetzt.

Nach einem kurzen Überblick über die Entwicklung der Fließkunde und einem Hinweis auf die zwei wichtigsten Meßverfahren, das Kapillarverfahren von Hagen-Poiseuille und das Zylinderverfahren von Couette, sowie die Grenzen der laminaren Strömung wird der Begriff der schergeschwindigkeits-abhängigen Viskosität, der „scheinbaren" Viskosität η^* anomaler Flüssigkeiten erörtert.

Es wird gezeigt, daß im Gegensatz zum Kapillarverfahren beim Zylinderverfahren nur ein verhältnismäßig kleiner Bereich von Schergeschwindigkeiten wirksam zu sein braucht. Für Untersuchungen anomaler Flüssigkeiten ist das Zylinderverfahren rechnerisch vorzuziehen.

Es wird gezeigt, daß es für die geplanten Untersuchungen an Pigment-Öl-Suspensionen nötig ist, die Viskositätsmessungen bei hohen Schergeschwindigkeiten vorzunehmen.

Es wird ein besonderes Gerät mit zwei verstellbaren Flachringen gebaut, das auch bei zähen Suspensionen verhältnismäßig gut definierte Schergeschwindigkeiten von etwa $10^4\,\mathrm{sec}^{-1}$ zu erreichen erlaubt. Versuche mit diesem Gerät zeigen aber die Unzweckmäßigkeit derartiger dem Zylindergerät ähnelnder Bauarten: die Temperaturerhöhung durch Reibung ist erheblich und eine einwandfreie Temperaturregelung sehr kostspielig, wenn nicht unmöglich.

Fließmessungen mit einem Kugelmeßgerät, bei dem sich die Flüssigkeiten durch einen engen Spalt zwischen Kugel und Rohrwand hindurchdrängen müssen, wenn die Kugel (durch bekannte Gewichte) bewegt wird, zeigen deutlich, daß physikalisch nicht einwandfrei gebaute Geräte für umfassende Untersuchungen unter keinen Umständen in Frage kommen. Die Meßergebnisse sind trotzdem interessant; sie zeigen u. a., daß kleine Mengen suspendiertes Pigment die Wirbelbildung begünstigen.

Es wird ein neuartiges Meßgerät unter Ausnutzung der Gleitschuhwirkung geschaffen: das Bandviskosimeter. Es besteht aus nichts weiter als einem dünnen, geschmeidigen Band, das zwischen zwei, in geringem Abstand voneinander

stehenden Metallbacken hindurchgeführt wird. Seine Bedienung ist äußerst einfach, die Meßtemperatur einwandfrei regelbar, der mit ihm zu erfassende Viskositätsbereich erstreckt sich über mehrere Größenordnungen, ohne daß eine Änderung am Gerät vorgenommen werden müßte, seine Wirkungsweise ist physikalisch übersichtlich, die Schubspannung und die Schergeschwindigkeit während der Messung durch die Bauart des Gerätes gut definiert.

(Ein zweiter Teil folgt.)

Aus dem Dänischen Zucker-Forschungsinstitut, Kopenhagen (Dänemark).

Über Filtrationsuntersuchungen, I.

Von A. Brieghel-Müller (Kopenhagen).

(Eingegangen am 23. September 1940)

Einleitung 297
A. Die Methodik der Filtrationsuntersuchung 297
1. Allgemeine Theorie der Filtration und theoretische Voraussetzungen der Methodik 297
2. Beschreibung der Laboratoriumsgeräte . 304
a) Apparate für informatorische Zwecke. Trichterfiltration — Vakuumfiltration mit Mikrofilter 305
b) Apparate zur Erfassung einer Filtrationskurve 307
I. Apparaturen mit größerer Filterfläche 308
II. Mikroapparaturen für theoretische Untersuchungen 311
α) Photographische Methode . . . 311
β) Photoelektrische Methode . . . 313
γ) Gewichtsmethode 314
δ) Filtrierapparate 314
3. Messungen im Betrieb 317
(Ein zweiter Teil folgt.)

NB. Die Zahlen bei den Literaturhinweisen in dieser Arbeit beziehen sich auf das bei Gelegenheit des ersten Artikels abgedruckte Literaturverzeichnis [Kolloid-Z. **92**, 285 (1940)]. Die Bezifferung der Formeln ist eine Fortsetzung derjenigen aus demselben Artikel.

Einleitung.

Im Anschluß an die in einem früheren Artikel in dieser Zeitschrift[1]) gegebene Darstellung über die Entwicklung der Filtrationstheorie soll im folgenden eine Übersicht über eigene Arbeiten des Verfassers auf diesem Gebiete gebracht werden. Die betreffenden Untersuchungen wurden in den Jahren 1932—1938 als Glied innerhalb der Forschungsarbeit des dänischen Zuckerkonzerns: A/S. De Danske Sukkerfabrikker, ausgeführt. In Übereinstimmung hiermit wurden die Probleme im wesentlichen auf Grund betriebstechnischer Gesichtspunkte behandelt. Ein ausführlicher Bericht über die genannten Arbeiten ist als Dissertation an der Kgl. Technischen Hochschule in Kopenhagen erschienen[2]).

[1]) Kolloid-Z. **92**, 285 (1940).
[2]) Brieghel-Müller, Über Filtrationsuntersuchungen (Kopenhagen 1940).

A. Die Methodik der Filtrationsuntersuchung.

1. Allgemeine Theorie der Filtration und theoretische Voraussetzungen der Methodik.

Es soll zuerst gezeigt werden, wie sich die Verhältnisse bei der Filtration unter konstantem Druck und unter gewissen idealisierten Versuchsbedingungen gestalten, und hierauf wird versucht werden, einen Überblick über den qualitativen Einfluß einiger Faktoren zu geben, welche erfahrungsgemäß Abweichungen von den genannten Bedingungen mit sich führen.

Vom technischen Standpunkt aus betrachtet wünscht man vor allem zu wissen, welche Zeit pro Einheit der Filterfläche zur Filtration einer Volumeneinheit erforderlich ist, da die zu filtrierende Flüssigkeitsmenge in der Regel festgelegt ist. Wir wollen mit anderen Worten unsere Aufmerksamkeit auf den reziproken Wert der mittleren Strömungsgeschwindigkeit richten, einen Begriff, für den leider kein angemessener sprachlicher Ausdruck existiert. Wenn wir uns demgemäß vorstellen, daß wir mit Hilfe einer beliebigen Versuchsanordnung festgestellt haben, daß zur Filtration des Flüssigkeitsvolumens V cm³ über die Filterfläche a cm² die Zeit Θ sec erforderlich ist, so wird der reziproke Wert der mittleren Strömungsgeschwindigkeit pro Flächeneinheit:

$$t = \frac{\Theta \cdot a}{V} \text{ in sec} \cdot \text{cm}^{-1}.$$

Um die im Betrieb unter denselben Bedingungen notwendige effektive Filterfläche zu erhalten, muß diese Zahl dann nur mit der in der Zeiteinheit zu filtrierenden Flüssigkeitsmenge multipliziert werden, also:

$$A = Q \cdot t,$$

wo Q die Dimension $\text{cm}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$ hat.

Diese Betrachtung setzt voraus, daß man bei dem betreffenden Versuch dieselbe Kuchendicke erreicht, mit der man in der Betriebspraxis rech-

nen kann. Dies kann jedoch oft mit Schwierigkeiten verbunden sein, und wir wollen daher den augenblicklichen Wert der reziproken mittleren Strömungsgeschwindigkeit in seiner Abhängigkeit vom Filtratvolumen betrachten.

Wir wollen hier zunächst einen Teil eines zylindrischen Rohrstrangs betrachten, durch welchen eine Flüssigkeit mit einer Geschwindigkeit strömt, die unter der Turbulenzgrenze liegt. Es gilt dann nach dem Gesetz von Hagen-Poiseuille:

$$z = 32 \cdot \frac{\eta}{P} \cdot \frac{l}{d^2}.$$

Hier ist z der erwähnte reziproke Wert der mittleren Strömungsgeschwindigkeit, η die dynamische Viskosität, P der Druckfall innerhalb des betrachteten Leitungsstückes, l dessen Länge und d sein Durchmesser. Der Ausdruck ist dem Ohmschen Gesetz analog gebaut, wobei P die Potentialdifferenz, $1/z$ die Stromstärke und

$$P \cdot z = 32 \cdot \frac{l}{d^2} \cdot \eta$$

den Widerstand darstellt.

Mit diesem Widerstandsbegriff haben Darcy und Sperry gearbeitet (vgl. den ersten Artikel des Verf.). Indessen ist es in dem hier vorliegenden Fall praktischer, mit einem von der Viskosität unabhängigen Widerstandsbegriff zu arbeiten, nämlich dem sog. absoluten Widerstand $\frac{P \cdot z}{\eta}$. Daß dies sehr natürlich ist, geht im übrigen aus einer Dimensionsbetrachtung hervor. z hat die Dimension $\sec \cdot \mathrm{cm}^{-1}$; $\frac{P}{\eta}$ erhält im absoluten Maß die Dimension $M \cdot \sec^{-2} \cdot \mathrm{cm}^{-1} : M \cdot \sec^{-1} \cdot \mathrm{cm}^{-1} = \sec^{-1}$, so daß man vernünftigerweise dem Widerstand, ausgedrückt durch das Produkt $z \cdot \frac{P}{\eta}$, im absoluten Maß die Dimension cm^{-1} zuschreiben muß.

Denken wir uns nun an einer beliebigen Stelle im Rohr eine poröse Platte eingeschaltet, so erhalten wir ein einfaches Filter. Wenn wir die Filterschicht zu einem beliebigen Zeitpunkt der Filtration betrachten, so muß die Größe z als ein Differentialquotient aufgefaßt werden und nimmt die Form $\frac{d\Theta}{dv}$ an, wo Θ die Zeit seit Beginn der Filtration und v das pro Flächeneinheit filtrierte Volumen sind. P bezeichnet jetzt den Druckfall über der Filterschicht, und der oben definierte absolute Widerstand wird eine Funktion des Filtratvolumens, indem dieses die Dicke des abgesetzten Filterkuchens bestimmt. Wir wollen daher schreiben:

$$z = \frac{d\Theta}{dv} = \frac{\eta}{P} \cdot f(v),$$

wo $f(v)$ den absoluten Filterwiderstand bezeichnet. Wir führen nun die idealisierende Voraussetzung ein, daß $f(v)$ eine lineare Funktion von v ist, und daß in die Funktion keine anderen Variabeln eingehen. Dann haben wir

$$z = \frac{\eta}{P} \cdot (\text{konst.}\, v + f_0) = Fv + C,$$

wo f_0 und C den absoluten bzw. den relativen Anfangswiderstand bezeichnen. Wir sind nunmehr in der Lage, den Filtrationsverlauf in einem z-v-Diagramm anzugeben, wie in Fig. 1 gezeigt.

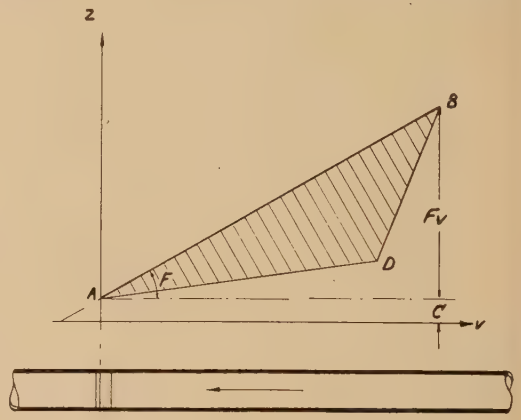


Fig. 1

Die Ordinate gibt den augenblicklichen relativen Filterwiderstand an, und F, welcher den Richtungskoeffizienten der Linie AB darstellt, ist ein Ausdruck für den spezifischen Widerstand der Suspension, d. h. den reziproken Wert der Filtrierbarkeit.

Die Filtrationszeit für das Volumen v wird dann angegeben durch die Fläche, welche zwischen der Linie AB und ihrer Projektion auf die Abszissenachse liegt, und es zeigt sich, daß dieselbe besteht aus der Filtrationszeit für die suspensionsfreie Flüssigkeit zuzüglich derjenigen Zeit, welche für die Filtration erforderlich wäre, wenn man vom Anfangswiderstand absehen könnte. Die Zeit wird:

$$\Theta = {}^1/_2 \cdot F \cdot v^2 + C \cdot v.$$

Der durchschnittliche Zeitverbrauch t pro Volumeneinheit ergibt sich zu:

$$t = \frac{\Theta}{v} = {}^1/_2 \cdot F \cdot v + C$$

und die notwendige effektive Filterfläche zu:

$$A = Q\,({}^1/_2 \cdot F \cdot v + C).$$

Man sieht, daß es von großer praktischer Bedeutung ist, dafür zu sorgen, daß die Fläche $C \cdot v$, die als eine Art von Leerlaufverlust betrachtet werden kann, im Verhältnis zu der nutzbaren Fläche $^1/_2 \cdot F \cdot v^2$ klein gehalten wird.

Es ist einleuchtend, daß man in vielen Fällen eine bedeutende Zeitersparnis erzielen würde, wenn man in der Lage ist, die zu filtrierende Flüssigkeit vorher in zwei Teile mit verschiedener Schlammkonzentration zu trennen. Wenn man dann zuerst die schwachkonzentrierte und danach die stärker konzentrierte Suspension über dasselbe Filter filtriert, erhält die Filtration den auf der Zeichnung angegebenen Verlauf ADB, wobei die Zeitersparnis durch das schraffierte Areal angegeben wird. Es läßt sich leicht zeigen, daß man beispielsweise durch eine 10proz. Konzentrationsänderung eine Herabsetzung der notwendigen Filterfläche auf $^1/_5$ erreichen kann, wenn C klein ist. Diese Maßnahme ist aus der analytischen Chemie außerordentlich bekannt (Filtration mit vorhergehender Dekantation), aber sie scheint nur wenig in der Technik angewendet zu werden. Es liegt indessen hier einer der nicht häufigen Fälle vor, wo man nicht sagen kann, daß der gerade Weg derjenige sei, der am schnellsten zum Ziele führt.

Trotzdem die vorliegenden Untersuchungen gezeigt haben, daß ein so einfaches Schema für den Filtrationsmechanismus in vielen Fällen keineswegs ausreicht, wird man dennoch gut daran tun, prinzipiell an dem funktionellen Verhältnis zwischen z und v festzuhalten, da dieses, wie wir später sehen werden, als der einzig sichere Ausgangspunkt angesehen werden muß.

Es soll nunmehr gezeigt werden, wie die Form der z-v-Kurve von solchen Faktoren beeinflußt wird, welche Abweichungen von den oben aufgestellten Voraussetzungen zur Folge haben können.

1. Der erste der hier in Betracht kommenden Faktoren ist die Turbulenz.

a) Wir wollen annehmen, daß die Strömung durch die Filterschicht während des gesamten Filtrationsverlaufes nicht laminar, sondern turbulent vor sich geht. Für diese Art von Strömung gilt für den oben betrachteten Rohrstrang:

$$z^2 = \frac{2 \cdot \lambda \cdot \varrho}{P} \cdot \frac{l}{d},$$

wo der Widerstandskoeffizient λ abhängig ist von der Reynolds'schen Zahl $\frac{d}{\nu \cdot z}$, wobei ν die kinematische Viskosität und ϱ die Dichte der Flüssigkeit in $M \cdot \mathrm{cm}^{-3}$ sind.

Wenn wir hier einen Widerstandsbegriff in Analogie mit dem bei der Poiseuille-Strömung angewandten, nämlich:

$$\frac{z \cdot P}{\eta} = 32 \cdot \frac{l}{d^2},$$

aufstellen wollen, so erhalten wir durch Anwendung der obigen Gleichung den Ausdruck:

$$\frac{z \cdot P}{\eta} = \frac{2 \cdot \lambda \cdot \varrho}{\eta \cdot z} \cdot \frac{l}{d} = \frac{2 \cdot \lambda \cdot d}{\nu \cdot z} \cdot \frac{l}{d^2} = 2 \cdot \lambda \cdot Re \cdot \frac{l}{d^2},$$

wo λ und Re beide dimensionslos sind, aber leider von z abhängen. Man sieht, daß die beiden Ausdrücke für den Fall:

$$\lambda = \frac{16}{Re}$$

identisch werden.

Wenn wir nun dazu übergehen, die eingeschaltete Filterschicht zu betrachten, so müssen wir, da weder λ noch Re bekannt sind, versuchen, die erste Gleichung dieses Abschnittes zugrunde zu legen. Eine mathematische Behandlung läßt sich nur durchführen, wenn man mit konstantem λ rechnet und das Verhältnis $\frac{l}{d}$ als lineare Funktion von v betrachtet, wobei man dann l als Ausdruck für die Kuchendicke und d als den Porendurchmesser auffaßt. Dadurch kann die ursprüngliche Strömungsgleichung für turbulente Strömung umgeformt werden zu:

$$z^2 = k \cdot f(v) = F' \cdot v + C'.$$

Dies ist die Gleichung einer Parabel mit dem Scheitelpunkt auf der negativen Seite der v-Achse. Wir erhalten, mit anderen Worten ausgedrückt, eine gegen die v-Achse konkave Kurve mit abnehmender Steilheit (Fig. 2). Man könnte sich vorstellen, daß ein solcher Kurvenverlauf bei der Filtration einer grobdispersen Suspension unter großem Druck auftreten könnte. In den untersuchten Fällen dieser Art hat sich die Kurve

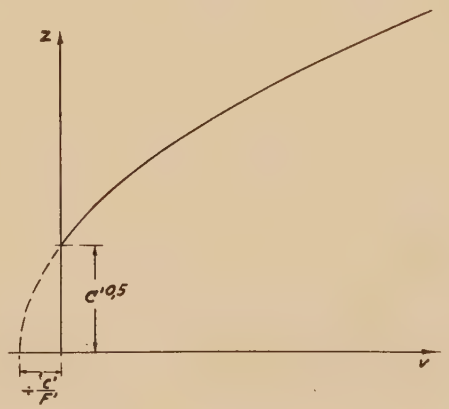


Fig. 2

indessen immer als geradlinig erwiesen; es ist daher unwahrscheinlich, daß experimentell gefundene Kurven dieser Form mit der Annahme turbulenter Strömung erklärt werden können.

b) Es könnte wahrscheinlicher erscheinen, wenn das Turbulenzphänomen sich bei der Strömung durch eine hochporöse Unterlage auf die ersten Stadien der Filtration beschränkte. In dem Maße, wie die Strömungsgeschwindigkeit wegen der wachsenden Dicke des Kuchens abnimmt, wird der Einfluß der Turbulenz auf den Filtrationsverlauf geringer werden, so daß man früher oder später eine rein laminare Strömung vor sich hat. Wir können dies graphisch zeigen, indem wir in Fig. 3 annehmen, daß der Anfangswiderstand

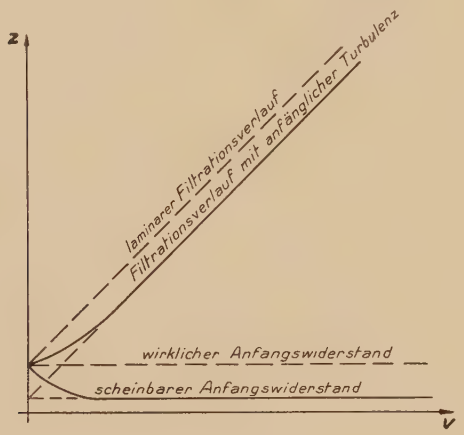


Fig. 3

allmählich auf den Wert für laminare Strömung absinkt. Die Ordinate wird dann entsprechende geringere Werte durchlaufen, so daß die z-Kurve bis zum niedrigeren Anfangswiderstand für laminare Strömung extrapoliert werden kann. Die Kurve ist also in den ersten Stadien der Filtration konvex gegen die v-Achse.

2. Während bis jetzt von rein strömungstechnischen Faktoren die Rede gewesen ist, wollen wir uns nun etwas damit beschäftigen, wie man sich den Aufbau des Filterkuchens vorstellen kann, und wie man sich, von solchen Betrachtungen ausgehend, die entsprechenden Änderungen im Filtrationsverlauf denken muß.

Wir haben bis jetzt damit gerechnet, daß der Filterwiderstand linear mit dem Filtratvolumen wächst, d. h. daß der Filterkuchen gleichmäßig aufgebaut wird oder daß mindestens der durchschnittliche spezifische Widerstand im Filterkuchen unverändert bleibt. Dies wird nicht der Fall sein, wenn

a) der Filterkuchen zusammendrückbar ist, d. h. wenn sein spezifischer Widerstand mit dem Druck wächst und der Widerstand in der ursprünglichen Filterunterlage nicht verschwindend klein ist. Der durchschnittliche spezifische Widerstand des Filterkuchens wird dann steigen in dem Maße, wie der Druckverlust in der Unterlage selbst als Folge der sinkenden Filtrationsgeschwindigkeit abnimmt. Da dieser Druckverlust gegen Null konvergiert, wird die Steilheit der Filtrationskurve allmählich auf den Wert für eine widerstandsfreie Unterlage ansteigen und die Kurve wird im ersten Teil der Filtration konvex gegen die v-Achse sein. Eine Extrapolation der Kurve von ihrem geradlinigen Teil aus wird natürlich einen verkehrten Wert für den Anfangswiderstand ergeben (vgl. Fig. 4).

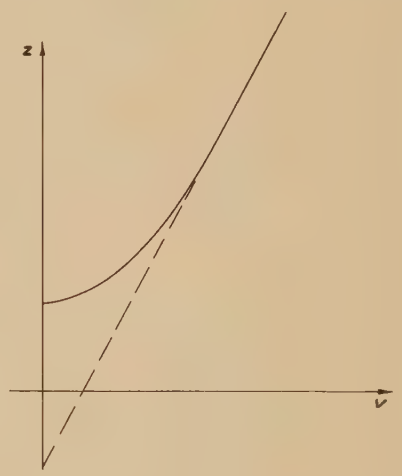


Fig. 4

Auch wenn man keine Zusammendrückbarkeit des Schlammes annimmt, können dennoch viele Ursachen für einen nicht homogenen Aufbau des Filterkuchens angenommen werden. Ein ganz allgemein vorliegender Sachverhalt ist folgender:

b) Die Poren der Unterlage sind nicht klein genug, um ein Eindringen der Schlammpartikeln in dieselbe zu verhindern. Wir wollen uns vorstellen, was ja das meist Übliche ist, daß die ersten Anteile des Filtrates unklar sind. In unserem v-z-Diagramm abgebildet bedeutet das, daß der erste Teil der Kurve ohne größere Widerstandszunahme verläuft. Indessen wird nach und nach eine wachsende Verstopfung der Poren der Unterlage stattfinden, so daß nach Verlauf einiger Zeit eine Klarfiltration erreicht wird, vgl. Fig. 5. Wenn die Widerstandsverhältnisse in der Unterlage einen stationären Zustand erreicht haben, wird der Rest der Filtration unter gleichmäßiger

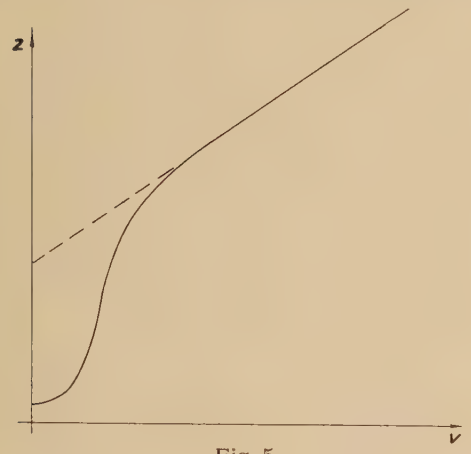


Fig. 5

Widerstandszunahme vor sich gehen können, wie sie dem spezifischen Widerstand der Suspension entspricht. Die hieraus sich ergebende Form der z-v-Kurve wird daher derart sein, daß ein der schnellen Widerstandsvermehrung in der Unterlage entsprechender Wendepunkt auftritt. Die Kurve ist also im Anfang konvex, später konkav gegen die v-Achse, um schließlich linear zu werden. Die Extrapolation aus dem linearen Kurventeil kann sehr wohl ein Maß für den kombinierten Widerstand in der verstopften Unterlage ergeben. Dieser erweist sich oft als mehrere Male größer als der Widerstand in der reinen Unterlage. Bei einer etwas dichteren Porenstruktur in der Unterlage kann man erreichen, daß das Filtrat sich ungefähr sofort als klar erweisen wird, aber dies braucht nicht zu bedeuten, daß nicht trotzdem eine teilweise Verstopfung der Poren auftritt. Die Folge hiervon kann indessen sein, daß kein Wendepunkt an der z-v-Kurve festgestellt werden kann; die Kurve scheint also von Anfang

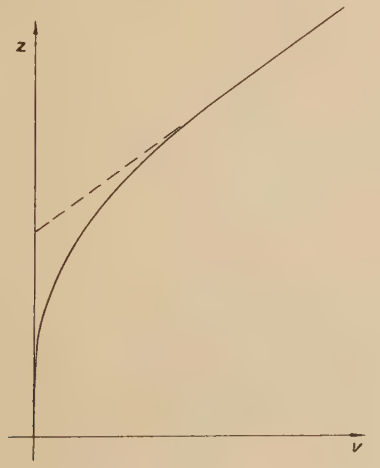


Fig. 6

an konkav zu sein. Indessen führt der stark vermehrte Widerstand dazu, daß man die Filtration nur selten so weit treiben kann, daß Geradlinigkeit eintritt, und folglich tritt eine scheinbare Vermehrung auch des spezifischen Widerstandes des Schlammes auf (vgl. Fig. 6). Es ist klar, daß man in solchen Fällen gut daran tut, höhere Drucke anzuwenden, um den linearen Teil der Kurve ausnutzen zu können.

c) Ein verwandtes Phänomen kann auftreten, wenn die betreffende Suspension nicht monodispers ist. Wir wollen hier den häufig vorkommenden Fall behandeln, daß man eine trübe, kolloidhaltige Flüssigkeit unter Zusatz eines oder des anderen Filterhilfsmittels, z. B. Kieselgur, filtrieren will. Bei genügend großer Korngröße der Kieselgur wird es leicht geschehen können, daß ein Teil der Verunreinigungen zunächst weder vom Filterkuchen noch von der Unterlage zurückgehalten werden können, sondern ins Filtrat gehen. Man wird dann eine lineare Kurve erhalten, die dem spezifischen Widerstand der zurückgehaltenen Partikeln entspricht. Unter diesen Bedingungen wird indessen leicht eine Widerstandsvermehrung auftreten können, welche einer teilweisen Verstopfung der Poren in der Unterlage entspricht, so daß allmählich auch die feinsten Teilchen zurückgehalten werden. Man wird also eine Überlagerung zweier Filtrationskurven beobachten dergestalt, daß die resultierende Kurve zunächst linear, aber später in steigendem Grade konvex gegen die v-Achse verläuft (vgl. Fig. 7).

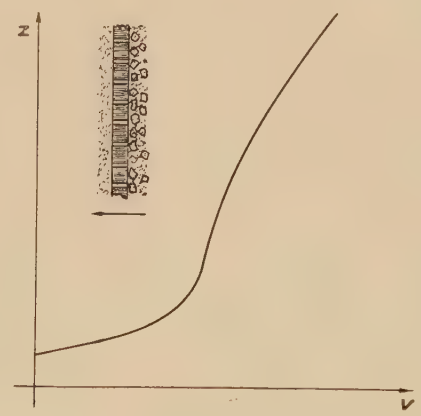


Fig. 7

Man hat diese Wirkung als "scouring-effect" bezeichnet, und es hat sich gezeigt, daß diese Erscheinung eine außerordentlich große Rolle in der Praxis spielt.

d) Aber auch bei monodispersen Fraktionen muß man mit Fällen rechnen, wo der Filterkuchen

nicht homogen aufgebaut ist. Wir können hier zwei Fälle unterscheiden:

α) Die Suspension besteht aus anisotropen Partikeln. Hier wird der Filterwiderstand oft stark von der Strömungsgeschwindigkeit abhängig sein. Wenn diese groß ist, werden sich die Teilchen regellos oder gegebenenfalls mit ihrer Hauptrichtung parallel zur Stromlinienrichtung absetzen, so daß die Porenstruktur verhältnismäßig offen wird. Mit abnehmender Filtrationsgeschwindigkeit werden die Partikeln indessen allmählich genug Zeit haben, um sich gemäß ihren Hauptdimensionen abzulagern, wodurch leicht eine bedeutende Verminderung der Durchlässigkeit eintreten kann. Dies wird im Diagramm (Fig. 8) einer mehr und mehr zunehmenden Steil-

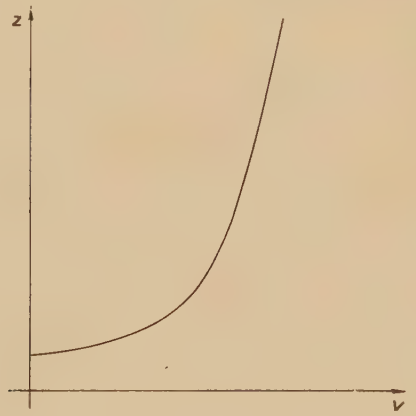


Fig. 8

heit der Kurve entsprechen, so daß die Kurve konvex gegen die Abszissenachse wird. In extremen Fällen ist es sogar möglich, daß ein Knick in der Kurve auftritt. Eine ähnliche Erscheinung läßt sich beobachten, wenn man das Sedimentationsvolumen bei schneller und langsamer Sedimentation (Zentrifugieren, bzw. Stehenlassen) mißt.

β) Die Suspension besteht aus Sekundärpartikeln mit geringer Bindungsfestigkeit. In diesem Fall wird die Größe der einzelnen Flocken durch die Strömungsgeschwindigkeit bedingt sein, so daß man in gewissen Fällen damit rechnen muß, daß am Anfang der Filtration nur Primärpartikeln vorhanden sind. Diese werden natürlich eine besonders dichte Ablagerung ergeben, während man unter den Bedingungen langsamerer Ablagerung in den späteren Stadien der Filtration nach und nach mit einer Ablagerung von Sekundärpartikeln mit größerem Porenvolumen rechnen können wird. Dem entspricht im z-v-Diagramm (Fig. 9) eine gegen die v-Achse konkave Kurve. Sowohl

Fig. 9

in diesem als auch in dem vorigen Falle muß man indessen voraussehen, daß der Kurvenverlauf allmählich linear werden wird, wenn nicht späterhin eine Veränderung in der Lagerung der bereits abgesetzten Partikeln stattfindet. Wenn dies jedoch der Fall ist, muß man mit einem neuen Umstand rechnen, nämlich dem Zeitfaktor. — Auch der hier besprochene Fall eignet sich ausgezeichnet zur weiteren Aufklärung durch Sedimentationsversuche mit und ohne Anwendung der Zentrifuge.

Bei einer Betrachtung der hier genannten Fälle — welche übrigens nicht die einzigen vorkommenden Abweichungen von dem erstgenannten und in Fig. 1 gezeigten Filtrationsverlauf darstellen — wird man finden, daß nur das ziemlich konstruierte Beispiel 1a mit durchgehend turbulenter Strömung einer mathematischen Behandlung einigermaßen zugänglich ist. Dies gilt um so mehr, als man praktisch kaum vor einem einzelnen der angeführten Umstände steht, sondern für gewöhnlich mit einer kombinierten Wirkung mehrerer von ihnen rechnen muß.

Diese Sachlage bringt es mit sich, daß das Hauptgewicht bei den Untersuchungen auf einer empirischen Feststellung der wirklichen Widerstandsverhältnisse beim Filtrationsverlauf und in der Ausbildung einer hierfür geeigneten Versuchsmethodik liegen muß.

Wie im ersten Artikel des Verfassers erwähnt, sollen die Versuche entweder bei konstantem Druck oder bei konstanter Durchflußgeschwindigkeit unternommen werden, und das allgemeine Ziel der Untersuchungen soll eine Verfolgung der Widerstandsänderung während der Filtration sein. Die benutzten Begriffe, ihre Zeichen und Dimensionen gehen aus der folgenden Übersicht hervor.

Zeichen und Dimensionen.

Filterfläche	A	cm^2, m^2
Zeit	Θ	sec
Filtratvolumen	V	cm^3, dkl
do. auf 1 cm^2 Filterfläche	v	cm
Totalvolumen vom Anfang der Filtration	W	cm^3, dkl
do. auf 1 cm^2 Filterfläche	w	cm
Widerstand, relativ	Z	$sec \cdot cm^{-3}$
do. auf 1 cm^2 Filterfläche	z	$sec \cdot cm^{-1}$
Anfangswiderstand, do.	z_0, C	$sec \cdot cm^{-1}$
Widerstand, absolut	$f(v)$	cm^{-1}
Anfangswiderstand, do.	f_0	cm^{-1}
rel. Widerstandsbeschleunigung $\left(\frac{d^2\Theta}{dv^2}\right)$	F	$sec \cdot cm^{-2}$
rel. Filtrierfähigkeit $1/F$	G	$cm^2 \cdot sec^{-1}$
abs. Widerstandsbeschleunigung	$f'(v)$	cm^{-2}
Druck in Atü	P	$kg \cdot cm^{-2}$
Druck in abs. Einh.	P	$M \cdot sec^{-2} \cdot cm^{-1}$
Viskosität, dynamische, in cP	η	$M \cdot sec^{-1} \cdot cm^{-1}$

Den augenblicklichen absoluten Filterwiderstand wollen wir folgendermaßen formulieren, indem $v = \frac{V}{A}$:

$$f(v) = \frac{d\Theta}{dv} \cdot \frac{P}{\eta} = A \cdot \frac{d\Theta}{dV} \cdot \frac{P}{\eta}. \qquad (31)$$

Hier ist v das Filtratvolumen pro Flächeneinheit. Als Widerstandsänderung pro filtrierte Volumeneinheit $f'(v)$ bekommen wir bei konstantem Druck:

$$f'(v) = \frac{d^2\Theta}{dv^2} \cdot \frac{P}{\eta} = A^2 \cdot \frac{d^2\Theta}{dV^2} \cdot \frac{P}{\eta} \qquad (32)$$

und bei konstantem Durchfluß:

$$f'(v) = \frac{1}{\eta} \cdot \frac{d\Theta}{dv} \cdot \frac{dP}{dv} = \frac{A^2}{\eta} \cdot \frac{d\Theta}{dV} \cdot \frac{dP}{dV}. \qquad (33)$$

Der Anfangswiderstand ist aus der $f(v)$-v-Kurve zu extrapolieren. Oft genügt eine rechnerische Ermittlung. Für diesen Zweck wird am Anfang der Filtration $f'(v) =$ konstant angenommen. Integriert erhält man

$$f(v) = \text{konst.}\, v + f_0.$$

f_0 kann daher aus zwei zusammengehörigen Werten von $f(v)$ und v berechnet werden.

Als Endziel der Untersuchung ist hiermit einerseits die Erfassung des Zusammenhanges zwischen $\frac{d^2\Theta}{dv^2}$ bzw. $\frac{dP}{dv}$ und v, und andererseits die Bestimmung von f_0 festgestellt.

Die weitere Frage, welche Faktoren auf die derartig ausgedrückten Widerstandsverhältnisse Einfluß haben, und die Aufgabe, diese Einflüsse quantitativ auszudrücken, sind nur durch eine kritische Behandlung der auf diese Weise gewonnenen empirischen Kenntnisse zu beantworten. Weil aber eine solche Behandlung nicht immer erfolgreich sein dürfte, müssen wir uns häufig mit der empirischen Feststellung begnügen.

Die Dimensionen der Größen $f(v)$ und $f'(v)$ werden im absoluten Maßsystem cm^{-1} und cm^{-2}, wenn P in abs. Einh. ausgedrückt wird.

Als technische Einheiten für Filterfläche und Volumen sind vorteilhaft m^2 und dkl (Dekaliter) zu wählen, weil auf diese Weise für $f(v)$ und $f'(v)$ dieselben Zahlenwerte wie bei Verwendung der C. G. S.-Einheiten erhalten werden.

P und η sollen hier in kg/cm^2 bzw. cP ausgedrückt werden, weil diese Einheiten für die Praxis besonders bequem sind.

Für Vergleichszwecke werden wir mitunter die Umrechnung auf die Einheiten von Druck und Viskosität unterlassen. Die hierbei erhaltenen relativen Werte z und F für Widerstand bzw. Beschleunigung des Widerstandes haben die Dimensionen $sec \cdot cm^{-1}$ bzw. $sec \cdot cm^{-2}$, wobei also als Maß für den Widerstand die Zeit für eine Verschiebung der Flüssigkeitspartikeln von 1 cm gegen die Filterfläche benutzt wird.

Statt (31) und (32) schreiben wir also einfacher:

$$z = \frac{d\Theta}{dv}; \; F = \frac{d^2\Theta}{dv^2}$$

oder zusammengefaßt:

$$F = \frac{dz}{dv}. \qquad (32\,a)$$

Für $F =$ konstant erhalten wir durch Integration die Sperry-Formel

$$z = F \cdot w + C; \quad \Theta = {}^1/_2 F \cdot w^2 + C \cdot w. \qquad (32\,b)$$

Für gewisse Anwendungen, wo $C = 0$ angenommen werden darf, wird (32b) durch Einführung von $1/F = G$ in folgender Form verwendet:

$$G = \frac{w}{z} = w \cdot \frac{dv}{d\Theta}. \qquad (32\,c)$$

Ein Zuwachs von G bedeutet demnach gesteigerte Filtrierfähigkeit.

Die für die Filtration bei konstantem Druck maßgebende Größe $\frac{d^2\Theta}{dV^2}$ ist nicht direkt meßbar und muß daher entweder graphisch aus der $\frac{d\Theta}{dV}$-V-Kurve oder rechnerisch ermittelt werden. $\frac{d\Theta}{dV}$ läßt sich in einigen Fällen als reziproker Wert von $\frac{dV}{d\Theta}$ direkt bestimmen. Sonst muß grundsätzlich der Zusammenhang Θ-V benutzt werden, wobei die rechnerische Methode vorzuziehen ist. Hierbei wollen wir die Methode von Ruth (49) benutzen, allerdings für kleinere und womöglich gleiche Intervalle von V.

Setzen wir für die Einheit der Filterfläche

$$F = \frac{z'' - z'}{\Delta w}, \quad \text{wo} \quad z = \frac{d\Theta}{dv},$$

so ergibt die Fehlerberechnung:

$$\frac{\delta F}{F} = \frac{\delta z'' + \delta z'}{z'' - z'} + \frac{\delta \Delta w}{\Delta w}. \tag{34}$$

Das letzte Glied ist während der Filtration konstant oder abnehmend, wogegen das erste Glied von der Form der Filtrationskurve abhängen wird. Für den Fall linearen Zusammenhanges zwischen Widerstand und Filtratvolumen haben wir $z = F \cdot w + C$, mithin $z'' - z' = F \cdot \Delta w$, also

$$\frac{\delta F}{F} = \frac{\delta z'' + \delta z'}{F \cdot \Delta w} + \frac{\delta \Delta w}{\Delta w}. \tag{35}$$

Wenn die Genauigkeit von F während der Filtration ungeändert bleiben soll, muß bei gleichbleibendem Δw die absolute Genauigkeit von z dieselbe bleiben.

Insofern z durch Differenzmessungen von Zeit und Volumen bestimmt wird, hat man

$$F = \frac{\Delta\Theta''/\Delta v'' - \Delta\Theta'/\Delta v'}{\Delta w},$$

wo im allgemeinen die Teilvolumina Δv gleich sind. Für die Berechnung der Unsicherheit dürfen jedoch nicht die Δv-Werte im Nenner zusammengezogen werden. Nach Differentation und Umformung erhält man:

$$\frac{\delta F}{F} = \frac{2}{\Delta\Theta'' - \Delta\Theta'}\left[\delta\Delta\Theta + \frac{\Delta\Theta'' + \Delta\Theta'}{2} \cdot \frac{\delta \Delta v}{\Delta v}\right] + \frac{\delta \Delta w}{\Delta w}, \tag{36}$$

wo $\delta\Delta\Theta = \frac{\delta\Delta\Theta'' + \delta\Delta\Theta'}{2}$, und, wenn $\Delta w = \Delta v$:

$$\frac{\delta F}{F} = \frac{2}{\Delta\Theta'' - \Delta\Theta'}\left[\delta\Delta\Theta + \Delta\Theta'' \cdot \frac{\delta \Delta v}{\Delta v}\right]. \tag{37}$$

Nun ist bei linearem Verlauf

$$\Delta\Theta'' - \Delta\Theta' = F \cdot (\Delta v)^2,$$

so daß

$$\frac{\delta F}{F} = \frac{2}{F \cdot (\Delta v)^2}\left[\delta\Delta\Theta + \Delta\Theta'' \cdot \frac{\delta \Delta v}{\Delta v}\right]. \tag{38}$$

Zu bemerken ist hier, daß die Genauigkeit vom Quadrat der Teilvolumina abhängt. Ferner ist für eine gleichbleibende Genauigkeit von F erfordert, daß der absolute Zeitfehler konstant ist und daß der relative Volumenfehler, welcher Koinzidenzfehler einschließt, mit der Filtrierzeit umgekehrt proportional sein soll. Hierdurch werden allerdings an die Methodik Anforderungen gestellt, die nicht immer leicht erfüllt werden können.

Aus (38) erhält man, indem

$$\frac{\Delta\Theta''}{\Delta v} = F \cdot (w + 0{,}5\,\Delta v) + C$$

(w Totalvolumen bis zur Mitte des Meßbereiches):

$$\frac{\delta F}{F} = \frac{2}{F \cdot (\Delta v)^2}\left\{\delta\Delta\Theta + \delta\Delta v\left[(w + 0{,}5 \cdot \Delta v)F + C\right]\right\}$$

$$\frac{\delta F}{F} = \frac{2}{(\Delta v)^2}\left[\frac{\delta\Delta\Theta}{F} + \delta\Delta v \cdot \left(w + 0{,}5 \cdot \Delta v + \frac{C}{F}\right)\right]. \tag{39}$$

Für die Filtration bei konstanter Durchflußgeschwindigkeit liegen die Verhältnisse insofern günstiger, als der Widerstand hier durch eine einfache Druckmessung erfaßt werden kann. Die Messungen werden aber in diesem Fall dadurch ungünstig beeinflußt, daß die Aufrechterhaltung eines konstanten Durchflusses auf große Schwierigkeiten stößt.

Um eine sichere Bestimmung des Anfangswiderstandes zu ermöglichen, müssen natürlich die Anfangsstadien der Filtration genau verfolgt werden. Hierzu gehört, daß das Volumen der Zufuhr- und Abfuhrleitungen in Rechnung gezogen wird, weil sonst keine Koinzidenz des Beginns von Zeit- und Volumenrechnung gewährleistet ist.

2. Beschreibung der Laboratoriumsgeräte.

Für die Ermittlung der Frage der Filtrierfähigkeit kommen grundsätzlich zwei Möglichkeiten in Betracht, entweder die Laboratoriumsuntersuchung oder die direkte Messung im Betrieb. Wenn die Ergebnisse im Laboratorium für den Betrieb verwertet werden sollen, müssen die technischen Verhältnisse genau reproduziert werden können, was zuweilen Schwierigkeiten bereitet, insbesondere wenn es sich um leicht veränderliche Systeme handelt.

Für die Ausbildung der Methodik ist noch eine Frage entscheidend, nämlich die zu wählende Größenordnung der Apparatur, besonders in bezug auf die Filterfläche. Für Laboratoriumszwecke sind bisher meistens Filterflächen von der Größe zwischen 50 und 500 cm² benutzt worden. Es sind aber durch Verkleinerung der Filterfläche bedeutende Vorteile zu erzielen. Es werden weiter unten Apparaturen mit Filterflächen bis unter 2 mm² beschrieben werden, wodurch wir in das Bereich der Mikroanalyse kommen.

Eine der größten Schwierigkeiten bei der Filtrationsuntersuchung bildet die Aufgabe der Aufrechterhaltung einer homogenen Suspension ohne Störung der Kuchenbildung. Bei stark sedimentierenden Suspensionen bildet diese Frage sogar ein kaum zu lösendes Problem, im besonderen bei den späteren Stadien der Filtration, wo die Strömungsgeschwindigkeit senkrecht zur Filterfläche stark herabgesetzt sein kann. Zu berück-

sichtigen ist allerdings, daß derartige Extremfälle in der Praxis meistens ausscheiden werden, weil dann andere technologische Operationen, wie Eindicken oder Zentrifugieren in Betracht kommen. Aber auch bei der Untersuchung weniger stark sedimentierender Flüssigkeiten muß mit der Sedimentation als einem störenden Faktor gerechnet werden.

Eine weitere Schwierigkeit bildet der Umstand, daß die suspendierten Partikeln häufig Aggregate von Primärpartikeln darstellen, wodurch die Art der Rührung Einfluß auf den Dispersitätsgrad haben kann. Sowohl hier als auch im Falle stärkerer Sedimentation müssen Laboratoriumsmessungen mit größter Vorsicht beurteilt werden, weil schließlich der besondere Zustand in der Betriebsapparatur ausschlaggebend sein wird, der nicht sicher im Laboratorium reproduziert werden kann.

Wir werden demnach das Arbeitsgebiet in die zwei Hauptgruppen: Laboratoriums- und Betriebsgeräte aufteilen. Innerhalb jeder Gruppe sollen bereits verwendete Methoden und Apparaturen kurz diskutiert und anschließend über Neukonstruktionen berichtet werden.

Es sind drei Haupttypen zu unterscheiden, je nach Art des verwendeten Filterdruckes. Innerhalb kleiner Druckbereiche können Apparaturen benutzt werden, in denen das Gewicht der Flüssigkeitssäule allein den treibenden Druck darstellt. Für größere Drucke bis zu 1 kg/cm² sind Vakuumfilter zu benutzen, für noch größere Drucke werden allgemein Druckluftfilter angewendet.

Weiter kann zwischen Apparattypen, die nur für die Aufnahme einzelner Punkte der Filtrationskurve bestimmt sind und demgemäß mehr informatorischen Charakter tragen, und solchen, die die ganze Filtrationskurve erfassen können, unterschieden werden. Die erstgenannten Typen werden besonders den Anforderungen der technischen Betriebskontrolle genügen, während der zweite Apparattypus für rationelle Filtrationsuntersuchungen unentbehrlich ist. Wir wollen die hier zu besprechenden Apparate nach diesem Gesichtspunkt einordnen.

a) Apparate für informatorische Zwecke.

Als einfachstem Mittel zur Abschätzung der Filtrierfähigkeit begegnen wir der

Trichterfiltration. Hier dient die einem bestimmten Filtratvolumen entsprechende Zeit als vergleichendes Maß der Filtrierfähigkeit. Druck und Filterfläche nehmen während der Filtration stetig ab. Der Widerstand des benutzten Filtrierpapiers ist schwankend und wird vielfach durch Ankleben an die Trichterwände erhöht. Temperaturschwankungen und Sedimentation können weitere Fehler bewirken. Ein Teil dieser Fehler läßt sich durch entsprechende Maßnahmen beseitigen. So hat Strumpf (47) durch zylindrischen Bau der Trichter für Konstanz der Filterfläche Sorge getragen, Spengler, Tödt und Böttger (52) hingegen haben durch eine besondere Spannvorrichtung das Filtrierpapier freigelegt und Maßnahmen für wohldefiniertes Aufgießen getroffen. Durch solche Maßnahmen geht aber der Vorteil der Einfachheit mehr oder weniger verloren, ohne daß jedoch eine genauere Verfolgung des Filtrationsganges möglich wird.

Für schnelle orientierende Untersuchungen ist daher eine andere Art von Apparat erforderlich, welche nicht die genannten Fehler aufweist. So kann der Einfluß der Niveauverschiebung durch die Anwendung eines Vakuums wesentlich vermindert werden; der Anschluß an eine Vakuumleitung mit zugehörigem Vakuumregulator ist aber für den Aufbau eines einfachen Apparates besonders nachteilig. Durch die Einführung einer Mikromethode würde die Herstellung eines konstanten Druckes sehr erleichtert werden, indem hierfür irgendeine hydrostatische Anordnung genügen würde. Für die Untersuchung der Durchlässigkeit von Membranen wurde eine solche Methodik von Bigelow (4) benutzt und später von Brukner (30) weitergeführt. Für eigentliche Filtrationsuntersuchungen ist die Methode erstmalig von Dedek und Ivancenko (66) in Vorschlag gebracht worden; an der praktischen Ausführung hat sich der Verf. beteiligt. Als Übergang zu den Mikromethoden ist die im Laboratorium von Wo. Ostwald entwickelte Methodik von Steiner (14) zu nennen, bei der der Filterdruck durch Rath's Manostat (18) konstant gehalten wird. Die Methodik ist nicht für das Studium des Filtrationsvorganges selbst erdacht, vielmehr zur Kennzeichnung von Niederschlägen und Schlämmen mittels Filtrierkurven; vgl. Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **36**, 46 (1925).

Den hier erwähnten Arbeiten ist gemeinsam, daß der Druck von einer konstanten Quecksilbersäule ausgeübt wird. Als einziger hat Bigelow positiven Druck benutzt, während die übrigen Autoren Saugwirkung verwenden, was für die Filtration von Suspensionen bequemer ist. Für die Erhaltung eines konstanten Drucks sind entweder zwei Niveaugefäße erforderlich, wobei die Lage der Meßbürette gleichgültig ist (Dedek, Steiner) oder nur eines (Bigelow, Brukner), wo die dem Filtratvolumen entsprechende Verschiebung der Quecksilbersäule im waagerechten

Meßrohr beobachtet wird. Die letzte Methodik macht natürlich ein sehr enges Meßrohr erforderlich, wodurch entweder sehr geringe Durchlässigkeit oder sehr kleine Filterfläche bedingt wird.

Für die Praxis der Betriebsuntersuchung wird eine solche Apparatur gewöhnlich ausscheiden. Wir können uns somit auf eine Besprechung der eigenen Apparatur beschränken, wobei jedoch einige Hinweise auf Besonderheiten der Ausführung bei Dedek und Ivancenko gemacht werden sollen. Für die nähere Beschreibung muß auf die Arbeit genannter Verfasser verwiesen werden, die in allen sonstigen Einzelheiten unsere Arbeitsweise wiedergibt.

Der eigentliche Filter (siehe Fig. 10) besteht aus einer Hohlschraube H mit Mutter M, deren Öffnung eine Filterfläche F von 2 cm² abgrenzt.

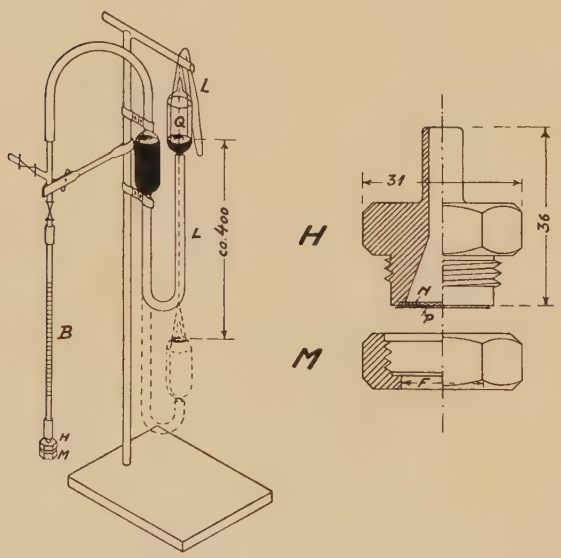


Fig. 10

Zwischen Schraube und Mutter wird das Filtrierpapier *P* (Schleicher & Schüll Nr. 604) eingespannt. Dieses Filtrierpapier wird durch ein in der Ebene der Schraubenfläche *F* angelötetes Metallnetz *N* unterstützt. Die Hohlschraube wird mittels Gummischlauch mit der Meßbürette *B* verbunden. Der Fassungsraum der Meßbürette beträgt je nach Verwendungszweck 2—5 cm³. Der Unterdruck, gewöhnlich 40 cm Hg, wird durch die Niveaubehälter *Q* erzeugt, indem die Schnurlänge *L* so bemessen wird, daß beim Senken des beweglichen Behälters der gewünschte Unterdruck entsteht. Der Filterkopf wird in einen nicht zu kleinen Behälter mit der zu untersuchenden Flüssigkeit getaucht, wobei die Filtrationsdauer so kurz bemessen werden kann, daß mit konstanter Filtrationstemperatur gerechnet werden kann. Die Rührung wird mit einem Spatel vorgenommen.

Die Zeitmessung fängt an, wenn der Filtratmeniskus den unteren Teilstrich an der Meßbürette erreicht hat. Gemessen werden mit einer gewöhnlichen Stoppuhr die Zeiten, welche gleichen Teilvolumina entsprechen, indem zwischen den Messungen ungemessene Teilvolumina gleicher Größe eingeschaltet werden. Zum Beispiel werden bei einer 5-cm³-Bürette die Zeiten zwischen den Teilstrichen 0—1, 2—3 und 4—5 cm³ gemessen. Wenn eine Stoppuhr mit zwei Zeigern vorhanden ist, kann die Zeitfolge für jeden Teilstrich erfaßt werden, wodurch feinere Einzelheiten des Filtrationsverlaufes beobachtet werden können, wenn die Filtrationsdauer nicht zu kurz ist.

Die Berechnung schließt sich dem Ausdruck $F = A^2 \cdot \frac{d^2\Theta}{dV^2}$ an, indem F für zwei aufeinander folgende Zeitmessungen berechnet wird. Wenn das Teilvolumen ΔV ist, hat man für $A = 2\ \text{cm}^2$:

$$F = A^2 \cdot \frac{\frac{\Delta\Theta''}{\Delta V} - \frac{\Delta\Theta'}{\Delta V}}{2\,\Delta V} = \frac{2}{(\Delta V^2)}(\Delta\Theta'' - \Delta\Theta'). \quad (40)$$

Hier ist mit einem eingeschalteten, ungemessenen Teilvolumen gerechnet.

Für die Berechnung der Genauigkeit benutzt man den allgemeinen Ausdruck (36), wo $\frac{\delta\Delta w}{\Delta w}$ mit $\frac{\delta\Delta v}{2\,\Delta v}$ ersetzt werden muß, weil $\Delta w = 2\,\Delta v$ und $\delta\Delta w = \delta\Delta v$.

Wenn die Gültigkeit des Sperry-Gesetzes vorausgesetzt wird, erhält man, wenn w das Totalvolumen bis zur Mitte des Meßbereiches (siehe Fig. 11 oben) bedeutet:

$$\frac{\Delta\Theta''}{\Delta v} = F \cdot (w + \Delta v) + C$$

$$\frac{\Delta\Theta'}{\Delta v} = F \cdot (w - \Delta v) + C,$$

woraus $\Delta\Theta'' - \Delta\Theta' = 2F \cdot (\Delta v)^2$ und

$$\Delta\Theta'' + \Delta\Theta' = 2F \cdot w \cdot \Delta v + 2C \cdot \Delta v.$$

Durch Einsetzen dieser Werte in (36) und Umformung erhält man

$$\frac{\delta F}{F} = \frac{1}{(\Delta v)^2} \cdot \left[\frac{\delta\Delta\Theta}{F} + \delta\Delta v\left(w + \frac{1}{2}\Delta v + \frac{C}{F}\right)\right]. \quad (40a)$$

Aus (39) und (40a) sieht man, daß das Einschalten eines ungemessenen Teilvolumens derselben Größe die Genauigkeit verdoppelt hat. Diese ist weitgehend von $\delta\Delta v$ abhängig. Als Beispiel nehmen

wir die Filtration von Schlammsaft. Hier ist $\Delta v = 1:2 = 0{,}5\,\text{cm}$; $\delta\Delta\Theta = 0{,}1\,\text{sec}$; $\delta\Delta v = 0{,}01:2 = 0{,}005\,\text{cm}$; $w = 2:2 = 1\,\text{cm}$. Setzen wir $F = 10$, so bekommen wir, wenn von $\frac{C}{F}$ abgesehen wird, $\frac{\delta F}{F} = 0{,}08$. Diese Genauigkeit ist zwar nicht sehr groß, muß aber mit Rücksicht auf den informatorischen Charakter der Untersuchung als hinreichend betrachtet werden. Übrigens erhält man bei der verwendeten Bürette immer zwei Bestimmungen von F, von welchen der Mittelwert benutzt wird.

Eine Abweichung gegenüber der Arbeitsweise von Dedek und Ivancenko ist darin zu erblicken, daß bei diesen Autoren das Metallnetz in Fortfall kommt und statt dessen ein hartes Filtrierpapier wie Schleicher & Schüll Nr. 575 benutzt wird. Der Widerstand dieses Papiers ist etwa 10—20mal derjenige von Nr. 604. Bei Zutreffen des Sperry-Gesetzes würde dieser Unterschied an sich nur nachteilig auf die Genauigkeit einwirken, insbesondere bei kleinem F, wie aus dem Ausdruck (40a) hervorgeht. Unsere Versuche haben allerdings gezeigt, daß F eben nicht allgemein von der Art der Unterlage unabhängig ist, so daß eine möglichst widerstandslose Unterlage benutzt werden muß, wenn man die Filtrierfähigkeit der Flüssigkeit für sich erfassen will. Dazu kommt noch, daß das Papier Nr. 575 einen recht ungleichförmigen Widerstand aufweist.

Ein prinzipieller Unterschied besteht aber in der Berechnungsweise, indem Dedek und Ivancenko nur die Zeit für das Volumenintervall 1—2 cm^3/cm^2 messen. Diese Zeit beträgt nach dem Sperry-Gesetz $1{,}5\,F + C$. Wenn diese Zeit als Maß der Filtrierfähigkeit gelten soll, muß C gegen den Widerstand der von 1 cm^3 abgesetzten dünnen Filterschicht zu vernachlässigen sein, was allerdings erst nachgewiesen werden muß.

Als Beispiel seien einige Messungen von Schlammsaft aus der 1. Saturation angeführt. Die Messungen sind in Fig. 11 als $\frac{d\Theta}{dV}$-V-Kurve aufgeführt. Bei unserer Apparatur ist $W = 2\,\text{cm}^3$. Als Unterlage ist Schl. & Sch. Nr. 604 benutzt worden. Nach Dedek und Ivancenko würde durchschnittlich die Fläche ABCD als Maß der Filtrierfähigkeit gelten, wovon aber schon bei Papier Nr. 604 die Fläche AEFD vom Papierwiderstand herrührt.

Wenn auch bei der Mikroapparatur die Sedimentation durch Rühren behoben werden kann, so haben sich trotzdem Schwierigkeiten auf die-

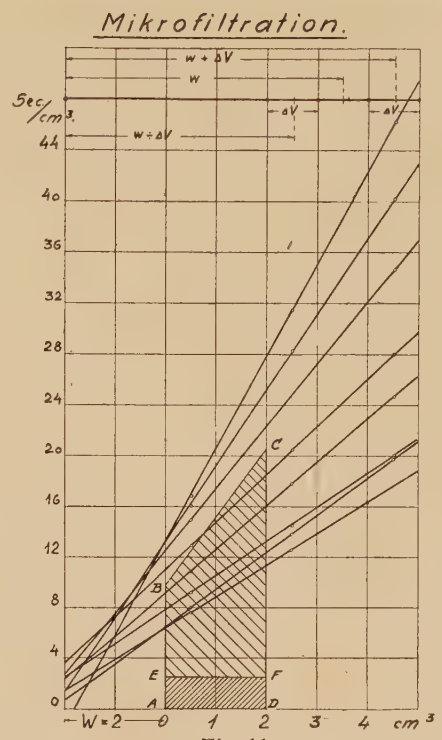


Fig. 11

sem Gebiete gezeigt. Von zwei Beobachtern wurden Vergleichsmessungen ausgeführt, die einen ziemlich konstanten Unterschied in F von etwa 20 Proz. nach derselben Seite aufwiesen. Die Ursache konnte endgültig auf verschiedene Rührung zurückgeführt werden. Die Rührung war in beiden Fällen kräftig genug, um einer Sedimentation vorzubeugen, es handelt sich deshalb eher um den besprochenen Dispersionseffekt.

Die hier beschriebene Apparatur ist besonders für schnelle orientierende Betriebsuntersuchungen entwickelt. Sie ist demnach nicht ausschließlich als Laboratoriumsapparatur aufzufassen, indem Flüssigkeiten, die schnellen Veränderungen unterworfen sind, am besten an der Produktionsstelle untersucht werden.

b) Apparate zur Erfassung einer Filtrationskurve.

Bisher wurden ausschließlich Apparaturen behandelt, die nur für die Bestimmung einzelner Punkte der Filtrationskurve berechnet sind. Es muß hervorgehoben werden, daß eine solche Untersuchung in den meisten Fällen nur Vergleichsmessungen gestattet und daß Rückschlüsse auf die technischen Verfahren nur begrenzt mög-

lich sind, was schon aus den gewöhnlich recht verschiedenen Druckverhältnissen hervorgeht.

Für genauere Untersuchungen sind im Laufe der Zeit recht viele Apparaturen geschaffen worden, die aber grundsätzlich nicht sehr verschieden sind. Einzelheiten der Ausführung sind — wenn auch zuweilen nur spärlich angegeben — den im vorigen Abschnitt erwähnten theoretischen Arbeiten zu entnehmen. Angaben über die erzielbare Genauigkeit fehlen meistens, nur v. Gilse (32) und Ruth (49) bringen einige Angaben über die Genauigkeit der Einzelfaktoren. Bei Ruth (49) werden auch zutreffende Angaben über die Anforderungen an die Apparatur gemacht. Wieweit diesen Anforderungen genügt wird, ist bei den verschiedenen Autoren wenig ersichtlich.

Am häufigsten sind bei weitem die Druckapparaturen vertreten, nur Waterman und Mitarbeiter benutzten Vakuumfiltration. Die Filterflächen sind teils waagerecht, teils senkrecht orientiert. Im allgemeinen wird mit getrenntem Vorratsbehälter gearbeitet, wodurch Sedimentation im Filter selbst kaum zu vermeiden ist. Nur Honig (51) hat die Filterfläche um eine horizontale Achse rotierend ausgebildet zur Ausschaltung der Sedimentation. Bei Hermans, Bredée und de Booys (58) finden wir Filterfläche und Vorratsbehälter in einem Gefäß kombiniert, ebenso bei Elliot (54), wo die Rührung durch einen standardisierten Luftstrom erfolgt.

Die Messung des Filtratvolumens findet bei Sperry (35) und Ruth (49) mittels Kymographen statt, so daß die V-Θ-Kurven hier direkt erhalten werden. Eine Filtration mit konstantem Durchfluß wird bei Donald und Hunnemann (16) einfach durch Gleichhalten der Überlaufshöhe des Filtrats erreicht. Eine genauere Ausführung durch Herauspressen der Flüssigkeit mittels eines Stempels mit konstanter Wanderung hat Honig (51) angegeben, was allerdings zu einer sehr komplizierten Apparatur führt.

Im folgenden soll über einige im Laufe der Zeit vom Verfasser entworfene Apparattypen berichtet werden. Es sei gleich bemerkt, daß es nicht gelungen ist, irgendeinen Universalapparat zu konstruieren; vielmehr gestalten sich die Apparate je nach Verwendungszweck etwas verschieden. Für technische Zwecke haben sich Apparate mit nicht zu kleiner Filterfläche als geeignet erwiesen. Dagegen sind für mehr theoretische Untersuchungen die Mikromethoden besonders günstig.

Fassen wir zunächst das Hauptziel der Untersuchung, nämlich die Erfassung des Widerstandsverlaufes, ins Auge, so wird klar, daß eine fortlaufende Geschwindigkeitsmessung wünschenswert wäre. Für die Geschwindigkeitsmessung von kleinen Flüssigkeitsströmen, wie sie in der Laboratoriumspraxis in Betracht kommen, gibt es allerdings nur wenige Möglichkeiten. Ein auf Messung des Staudruckes, wie etwa eine Venturimessung, beruhendes Verfahren scheidet von vornherein aus. Eine Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Schlammkuchen kommt wegen der wachsenden Kuchendicke kaum in Frage, wenn auch die Widerstandsänderung einer Differenzschicht wohl auf diese Weise verfolgt werden könnte. Unsere Versuche in dieser Richtung sind bisher jedenfalls ohne Erfolg geblieben. Eine analoge Methodik ist für die Widerstandsmessung von keramischen Diaphragmen von Velisek und Vasicek (56) eingeführt worden. Die Methode dieser Autoren würde sich vielleicht für die Untersuchung fertig gebildeter Schlammkuchen eignen, eine Untersuchung, die von Missbach (72) hydrostatisch ausgeführt wurde, aber für das hier zu behandelnde Problem als zu abliegend angesehen werden muß.

Als einzige Methode blieb die Methode der Messung des Auftriebs eines schwimmenden Körpers, wie sie bei den sog. Rotamessern benutzt wird, übrig. Allgemein kann diese Methode allerdings nicht verwendet werden, weil der Meßbereich nicht allzu groß ist, und sie zudem nicht unbeträchtliche Filtratmengen erfordert. Die Methode der fortlaufenden Geschwindigkeitsmessung konnte daher nur für mehr technische Messungen benutzt werden. Im übrigen sind wir auf Differenzmessungen von Zeit und Volumen angewiesen.

I. Apparaturen mit größerer Filterfläche.

Die Filtrationsaufgaben innerhalb der Zuckerindustrie gehören zwei Kategorien an. Entweder sind Zuckerlösungen von etwa 15 Proz. Zuckergehalt mit verhältnismäßig großem Gehalt an suspendierten Stoffen zu filtrieren, oder es handelt sich um konzentriertere Lösungen mit 60—75 Proz. Zuckergehalt, die durch Filtration geklärt werden sollen, bei denen der Gehalt an suspendiertem Material nur sehr gering ist. Zuckerlösungen der letzteren Art lassen sich nur schwierig ohne Filterhilfsmittel klar filtrieren, und für die Untersuchung der Eigenschaften solcher Filterhilfsmittel ist der zuerst zu besprechende Apparat entwickelt worden.

Der Apparat wurde 1932 konstruiert und besteht (vgl. Fig. 12) aus einem Witt'schen Filtrierapparat, dessen Glastrichter durch einen solchen aus Metall T mit aufgesetztem Meßzylinder C

ersetzt wurde. Der konische Trichter ist oben durch eine Messingplatte *e* mit einer Ausbohrung von 40 mm verschlossen. In der Aussparung der Ausbohrung befindet sich ein Stück Zentrifugenblech *b* zur Unterstützung der eigentlichen Filterunterlage, die aus einem Stück Metallgaze Nr. 300 besteht und mittels eines Dichtungsringes aus Gummi *f* zwischen der Messingplatte und dem Oberteil des Filters eingespannt ist. Durch die freie Öffnung des Gummiringes wird die Filterfläche definiert. Ihre Größe betrug gewöhnlich 8,05 cm². In dem Oberteil *g* ist der Meßzylinder mit einer Gummidichtung befestigt. Die beiden Hauptteile des Trichters wurden durch eine Spannvorrichtung von einem Ultrafilter nach Zsigmondy zusammengehalten. Der Filterbehälter *A* wurde über den Fig. 12 gezeigten Vakuumregler *R* mit der Vakuumleitung verbunden.

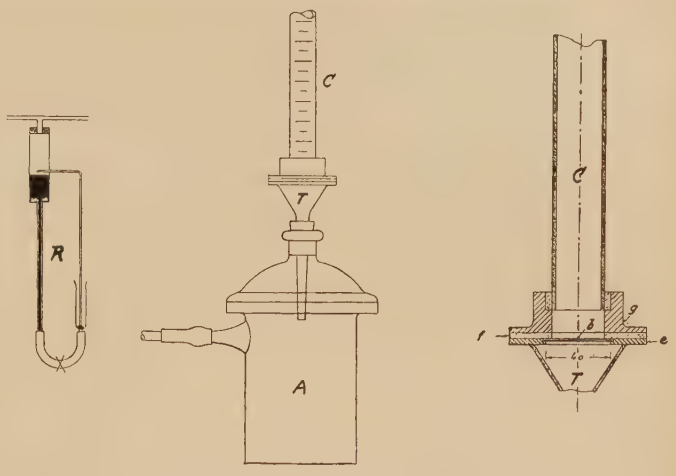


Fig. 12

Die Wahl der besonderen Filterunterlage sollte es ermöglichen, daß man vom Anfangswiderstand absehen konnte. Hierdurch würde die Möglichkeit bestehen, gemäß dem Ausdruck (32c) die Größe $G = \frac{W}{A^2} \cdot \frac{dV}{d\Theta}$ als Maß der Filtrierfähigkeit zu benutzen. Wenn auch diese Größe sich vielleicht nicht unabhängig von W zeigen sollte, wie die Theorie von Sperry verlangt, so würde doch das Produkt $W \cdot \frac{dV}{d\Theta}$ wenigstens für einen festgelegten Wert von W vergleichbare Werte für die Filtrierfähigkeit ergeben können.

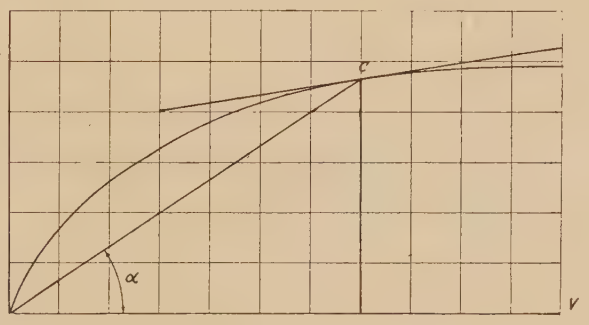


Fig. 13

W wurde in dem kalibrierten Glasbehälter *A* gemessen. Eine auftretende Schaumbildung konnte durch Öl beseitigt werden. Als $\frac{dV}{d\Theta}$ wurde der reziproke Wert der für die Filtration von 5 cm³ — im Meßzylinder *C* gemessen — erforderlichen Zeit genommen.

Die hier angegebene Berechnungsweise wurde schon im Jahre 1926 von Olin, Morrison, Rogers und Nelson (27) zur Auswertung ihrer Versuche mit einer Filterpresse benutzt. Bei nicht linearem Zusammenhang zwischen Widerstand und Filtratvolumen wird durch diese Ausdrucksweise nur der durchschnittliche spez. Widerstand für den betreffenden Wert von V erfaßt, was sich aus Fig. 13 ergibt. Hier ist eine willkürliche $\frac{d\Theta}{dV}$-V-Kurve eingezeichnet. Wir haben somit $V \cdot \frac{dV}{d\Theta} = \cot \alpha$, während für eine vollständigere Analyse die Neigung der Tangente in Punkt *C* zu bestimmen wäre, was aber eine viel größere Genauigkeit als die durch obige Apparatur erreichbare erforderlich macht.

Die bei der Bestimmung von $V \cdot \frac{\Delta V}{\Delta \Theta}$ auftretende Unsicherheit ist aber nur gleich der Summe der prozentualen Unsicherheit der Einzelfaktoren, welche innerhalb weniger Prozente gehalten werden kann. Dasselbe gilt in bezug auf die Schwankungen des Filterdruckes, während die Konstanterhaltung der Temperatur durch Arbeiten bei Zimmertemperatur einigermaßen gesichert wurde. Der Einfluß der Sedimentation wurde durch häufiges Aufgießen unfiltrierter Flüssigkeit vermindert. Auf Rührung konnte verzichtet werden, weil die betr. Flüssigkeiten nicht sehr zur Sedimentation neigten. Die Unsicherheit betrug im ganzen etwa 10 Proz., was für vorliegenden Zweck ausreichen dürfte.

Bei der hier verwendeten, widerstandslosen Filterunterlage ist die bis zur Erreichung von Klarlauf notwendige Filtratmenge bisweilen recht groß. Diese Schwierigkeit wurde dadurch umgangen, daß eine bestimmte Flüssigkeitsmenge — vor Beginn des eigentlichen Versuchs — so oft

zurückgegossen wurde, wie für Erreichung von Klarlauf erforderlich war. Das für die Berechnung von $W \cdot \frac{dV}{d\Theta}$ maßgebende Volumen wurde zu 1 Liter festgesetzt, und von der entsprechenden Schlammenge durfte natürlich nichts im Filtrat verloren gehen.

Die Bildung dieser ersten Filterschicht kann bei kleinem Feststoffgehalt Schwierigkeiten bereiten und bildet eigentlich den größten Nachteil der Methode. Die recht großen Unterschiede in der Filtrierfähigkeit der verschiedenen Filterhilfsmittel lassen sich trotzdem mit dieser einfachen Apparatur gut erfassen, wofür in einem späteren Abschnitt Beispiele gebracht werden sollen.

Eine ziemlich allgemeine Anwendung gestattet die in Fig. 14 gezeigte Apparatur. Der

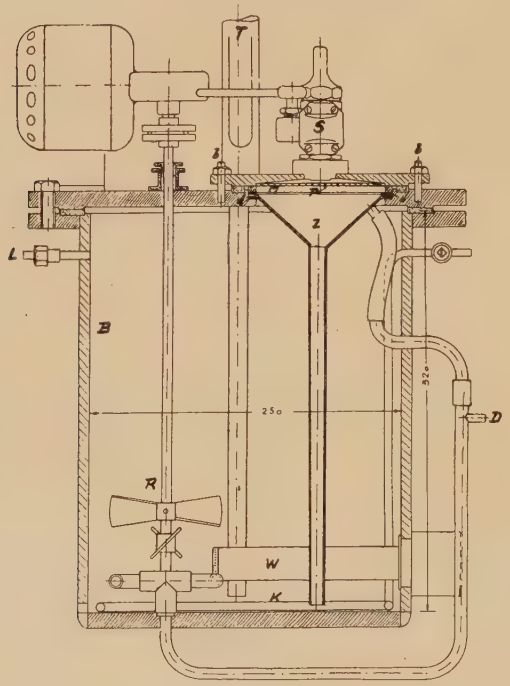


Fig. 14

etwa 15 Liter fassende, innen verzinnte, eiserne Behälter *B* ist mit Rührwerk *R*, elektrischer Heizung *W*, Kohlensäureverteiler *K* und Druckluftzufuhr *L* ausgestattet. Der Kohlensäureverteiler ist deshalb eingebaut, um Scheidung, Saturation und Filtration von Diffusionssaft aus Zuckerrüben in einem Gefäß ausführen zu können. Eine konstante Temperatur wird mit Hilfe eines Kontaktthermometers *T* mit Relais aufrechterhalten, für konstanten Druck sorgt ein durch Kontaktmanometer gesteuertes, nicht gezeigtes Elektroventil. Um den Einfluß des fallenden Flüssigkeitsniveaus auszuschalten, wird der Druckregler am besten unterhalb der Flüssigkeit angeschlossen, z. B. an der Stelle *D*.

Die eigentliche Filtriereinrichtung besteht aus einem Zufuhrtrichter *Z* und einem Oberteil *O* mit Schnellverschluß *S*. Der Zufuhrtrichter wird zwischen zwei Dichtungsringen *d d* im Behälterdeckel eingespannt, indem der Druck der Bolzen *b* durch den zur Abgrenzung der Filterfläche dienenden Metallring *M* überführt wird. Zwischen diesen Ring und die vom Oberteil aufgenommene, mit Metallgaze überzogene, durchlochte Scheibe wird das Filtermedium *P* (Tuch oder Filtrierpapier) hineingelegt. Die Filterfläche ist hier ca. 85 cm², kann aber durch entsprechende Einlagen vermindert werden. Das Filtrat verläßt den Apparat durch den aus einem Meßrohr mit Schwimmer bestehenden Rotamesser. Nach Passieren des Rotamessers wird das Filtrat in einem Meßzylinder aufgefangen. (Für präparative Zwecke werden Trichter und Oberteil entfernt und durch einen mit entsprechendem Flansch versehenen keramischen Zylinder mit Schutzmantel ersetzt.)

Um Sedimentation im Zufuhrtrichter zu vermeiden, ist der Unterteil des Rührwerkes mit einer kleinen Turbine versehen. Diese Turbine saugt durch den hohlen Unterteil der Rührachse, welche durch einen Gummischlauch mit einem an den konischen Trichterteil angelöteten Stutzen verbunden ist.

Nachdem der gewünschte Überdruck erzeugt ist, wird das Schieberventil geöffnet, und die Filtration beginnt. Die Filtrationskontrolle erfordert gleichzeitige Ablesung von Rotamesser und Flüssigkeitshöhe im Meßzylinder, so daß zwei Beobachter erforderlich sind.

Bei Filtrationen mit konstantem Druck kommt übrigens für die Geschwindigkeitsmessung auch eine später ausgearbeitete Differenzmethode in Frage, die in bezug auf Genauigkeit und bequeme Arbeitsweise einen Fortschritt bedeuten würde. Die Methodik wird bei einer später zu besprechenden Apparatur erläutert werden. Bisher ist aber ausschließlich der Rotamesser benutzt worden.

Für Filtrationen mit konstanter Durchflußgeschwindigkeit wird der Apparat an einen Druckschreiber angeschlossen. Der Rotamesser, der für diesen Zweck besonders geeignet ist, wird durch Handregulierung des Druckventils während der Filtration dauernd auf dieselbe Lage eingestellt. Die Regulierung kann aber auch unschwer durch eine Photozellenanordnung in Verbindung mit dem Schwimmer automatisch gestaltet werden.

Die zwei hier beschriebenen technischen Apparaturen gestatten in der bestehenden Form nicht die Erfassung der ersten Filtrationsstadien, so daß die Bestimmung des Anfangswiderstandes entweder nicht oder doch nur recht ungenau erfolgen kann. Eine solche Bestimmung ist überhaupt bei Apparaten mit größerer Filterfläche deswegen schwierig, weil die Dimensionen der Zu- und Abfuhrleitungen selten so groß gehalten werden können, daß keine Druckverluste im Anfang entstehen, und ferner weil die Kapazität dieser Leitungen nicht immer mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden kann.

Ich habe mich deshalb auch hier entschlossen, den Weg der Mikromethoden zu betreten, weil eben in dieser Beziehung große Vorteile zu erwarten sind.

II. Mikroapparaturen für theoretische Untersuchungen.

Bei unserem technischen Mikroapparat wurde die gesamte Filtratmenge vom Meßrohr aufgenommen, und die Filtriergeschwindigkeit durch die Messung der Bewegung eines waagerechten Meniskus innerhalb relativ kurzer Strecken gemessen. Wenn das Prinzip der Beobachtung des Meniskus für größere Filtrationsbereiche verwendet werden soll, müssen folgende Forderungen erfüllt werden:

1. Das Meßrohr muß waagerecht liegen, weil sonst bei längeren Strecken Druckverluste auftreten.

2. Der Meniskus muß entweder durch eine Blase in einer vom Filtrat getrennten Flüssigkeit gebildet werden, oder auch im Filtrat selbst müssen dauernd neue Blasen erzeugt werden. Die erste Möglichkeit ist nur dann gegeben, wenn die ganze Filtratmenge das Volumen des Meßrohres nicht übersteigt. Im anderen Falle wird das Meßrohr nur für die Bestimmung von z benutzt, und das totale Filtratvolumen muß gesondert bestimmt werden.

3. Die Zeitmessung muß im Verhältnis zur Lage des Meniskus möglichst objektiv geschehen, weil sonst — besonders in den späteren Filtrationsstadien — die Genauigkeit zu gering wird. Außerdem braucht man dann nicht wie Bigelow (4) eine umständliche Kathetometeraufstellung.

Für die Messung selbst sind drei Möglichkeiten vorhanden:

1. Eine V-Θ-Kurve kann aufgenommen werden. Diese Möglichkeit ist besonders dann gegeben, wenn das gesamte Filtratvolumen das Volumen des Meßrohres nicht übersteigt.

2. Z und W werden gemessen. Hierfür sind nur zwei Meßstellen am Meßrohr erforderlich.

3. F kann durch Beobachtungen am Meßrohr bestimmt werden. Die zugehörigen W-Werte werden am Meßzylinder gemessen. Für die Bestimmung von F sind, wenn nur der eine Meniskus der Blase benutzt wird, drei Meßstellen erforderlich. Wenn dagegen das Volumen der Blase in Rechnung gezogen wird, kann man mit zwei Meßstellen auskommen.

Für die objektive Feststellung der Zeit bestehen gleichfalls mehrere Möglichkeiten:

1. Die Bewegung der Blase kann photographiert werden.

2. Eine Zeitregistrierung kann über Photozellen vorgenommen werden.

3. Die Änderung der Leitfähigkeit an der Meßstelle kann registriert werden.

4. Das Gleiche gilt in bezug auf Kapazitätsänderungen, welche mit Hilfe eines Oszillators erfaßt werden können.

Sämtliche Möglichkeiten der Zeitmessung sind im Verlaufe dieser Arbeit erprobt worden, 3. und 4. mußten aber ausgeschieden werden. Bei 3. wurden zwei kleine Platinkontakte ins Meßrohr einander gegenüberstehend eingeschmolzen. Die bei Passieren einer Luftblase auftretende Spannungsänderung wurde über Röhrenverstärker und Relais auf einen Zeitmesser überführt. Die Methode mußte aber aufgegeben werden, weil die elektrisch derart definierte Lage des Meniskus nicht genügend gut reproduziert werden konnte. Bei 4. könnten genügende Kapazitätsänderungen nur durch Quecksilber erzeugt werden. Die Unterbringung kleiner Quecksilbertropfen, wie von Dedek vorgeschlagen, zeigte sich aber mit großen praktischen Schwierigkeiten verknüpft, so daß auch diese Lösung der Frage aufgegeben werden mußte.

α) Photographische Methode. Hier wird das Meßrohr als Zylinderlinse benutzt. Ein genügend konstanter lichter Durchmesser ist hier erforderlich, weshalb KPG-Röhren von Schott und Gen. verwendet wurden. Als Füllflüssigkeit wurde mit einem Gemisch von Naphtholgelb und Naphtholrot stark gefärbtes Wasser verwendet. Für die Bildung eines Lichtfleckes wurde ein Tropfen eines Gemisches von Toluol und Tetrachlorkohlenstoff mit dem spez. Gewicht 1,0 benutzt. Die Größe dieser Tropfen wird so bemessen, daß die Berührungsfläche zwischen Glaswand und Tropfen eine Breite von $^1/_2$—1 mm hat. Durch die in Fig. 15 schematisch gezeigte Lichtquelle B kann dann auf dem Bromsilberpapier ein haarscharfer, stark erhellter Streifen erzeugt werden,

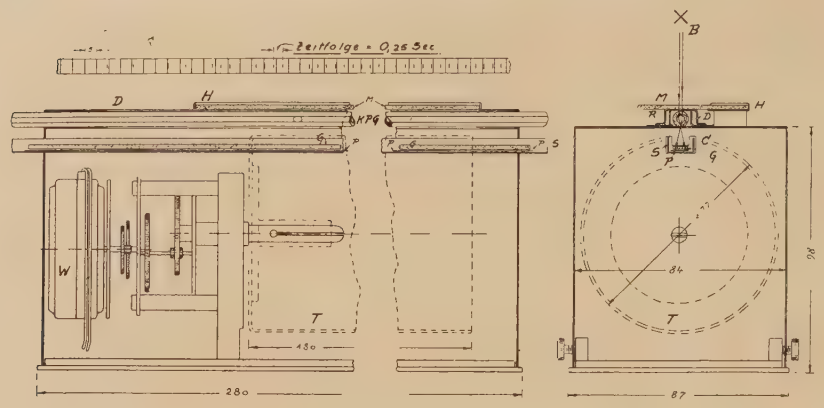


Fig. 15

dessen Längsrichtung quer zur Rohrachse steht. Es sei bemerkt, daß die Wahl der für die Bildung des Tropfens benutzten Substanz besonders davon abhängt, daß der Tropfen keine Neigung zum Haften an der Rohrwand haben darf, welche Forderung am besten bei dem Toluolgemisch erfüllt war.

Wenn eine V-Θ-Kurve gewünscht wird, muß die Lichtmarke punktförmig sein, was einfach durch Verkleinerung des Abstandes zwischen Papier und Meßrohr zu erreichen ist, und das Bromsilberpapier auf eine Registriertrommel T mit Synchronwerk W aufgelegt werden. Als Registriervorrichtung wurde anfangs die Apparatur nach B. Lange (die für das „Multiflex"-Galvanometer konstruiert ist) benutzt. Für eine genaue Berechnung des Filtrationsverlaufes ist eine solche Registrierung aber wegen der Schwierigkeiten des Ausmessens nicht günstig. Dieser Umstand fällt besonders ins Gewicht, wenn die Filtrationsdauer über längere Zeit ausgedehnt wird.

Es wurde deshalb die in Fig. 15 gezeigte kleine Kamera C konstruiert. In den Schlitten S wird ein Streifen Bromsilberpapier P hineingelegt und mit einem entsprechenden Glasstreifen G zur Vermeidung von Durchkrümmung bedeckt. Das Meßrohr wird durch die Rille R aufgenommen, deren Boden einen Schlitz von 1,5 mm besitzt. Das Meßrohr ist mit dem mit einem gleichen Schlitz versehenen Deckel D bedeckt, so daß kein Licht seitlich hindurchdringen kann. In den Halter H kann ein negativer Transparentmaßstab M hineingelegt werden. Durch diesen Maßstab wird der zum Ausschneiden von Streifen bestimmte Bogen erst auf der Registriertrommel durchexponiert, so daß später beim Entwickeln der einzelnen Streifen diese mit Volumenmarken versehen erscheinen. Hierdurch wird gleichzeitig der kleine Parallaxenfehler behoben. Das Gleiche gilt in bezug auf Fehler, welche durch Schrumpfung des Papiers während der Trocknung entstehen können.

Damit eine intermittierende Beleuchtung erreicht werden kann, wird die Lichtquelle (eine Osrambirne Nr. 7561) durch eine Jaquet-Kontakt-Stoppuhr mit Relais betätigt. Die Stoppuhr gibt alle 10, 30 oder 60 Sekunden Impulse. Wenn am Anfang der Filtration eine noch schnellere Zeitfolge gewünscht wird, ist folgende Anordnung zweckmäßiger: Der Leuchtfaden einer Quecksilberlampe nach v. Hippel wird mit Hilfe eines kleinen Kondensors in der Ebene R (Fig. 15) abgebildet. Unterhalb des Kondensors wird eine mit passenden Löchern versehene Grammophonplatte mit Hilfe eines Federwerkes bewegt, wodurch Zeitfolgen von 1 sec und darunter leicht erzielt werden können. Die Quecksilberlampe muß natürlich im Gehäuse untergebracht sein.

Für das Ausmessen der Streifen kommen zwei Verfahren in Betracht. Entweder wird die zwischen den Volumenmarken verstrichene Zeit durch Auszählen der Zeitmarken ermittelt, zu welchem Zweck die Zeitmarken einander in ganz kurzen Abständen folgen müssen, oder auch man mißt die Strecken zwischen den einzelnen Zeitmarken, wenn diese spärlich sind. Das letztere Verfahren macht allerdings eine größere Rechenarbeit erforderlich. Das Ausmessen oder Auszählen geschieht am besten unter einem Mikroskop mit Strichokular. Die Streifen werden zu diesem Zweck auf der Registriertrommel befestigt. Die Bewegung der Registriertrommel unter dem Mikroskop geschieht von Hand mit Hilfe einer Kurzwellen-Mikroskala, Fabrikat Lissen. Hierbei entsprach ein Teilstrich auf der Skala 12,5 μ. Beim Ausmessen ist es erforderlich, die Drehung der Mikroskala stets in gleicher Richtung vorzunehmen, um Totgangsfehler zu vermeiden.

Die Fig. 15 zeigt einen Registrierstreifen, auf welchem Aufnahmen der Blasenstellung mit 0,25 sec Zwischenraum erfolgt sind. Belichtungsdauer ca. $^1/_{40}$ sec. Die Untersuchung der ersten Filtrationsstadien mittels dieser Methode konnte erst in allerletzter Zeit aufgenommen werden.

Ein Beispiel einer solchen Untersuchung soll später gegeben werden. Die gesamte Apparatur ist in Fig. 16 gezeigt.

Die für die Meßapparatur verwendete Filtriereinrichtung soll später beschrieben werden. Filtrat und Meßflüssigkeit sind hier durch Luft getrennt. Es ist daher möglich, nach beendetem Versuch den Meßtropfen durch Zugabe von Meßflüssigkeit aus einer kleinen Vorratsflasche, die durch einen T-Verschluß mit dem Meßrohr in Verbindung steht, wieder schnell in seine Ausgangslage zu bringen.

Die Versuchsdauer kann beliebig gewählt werden, nur muß dafür gesorgt werden, daß die Zeitmarken nicht zusammenfließen. Zuweilen müssen bei länger dauernden Versuchen sehr kleine Filterflächen verwendet werden, häufig kommt eine Größe von etwa 2 mm² in Frage. Die gesamte Filtratmenge beläuft sich bei einem 2,5-mm-Meßrohr etwa auf 2 cm³. Dabei entsprechen 5 mm Rohrlänge 0,0245 cm³. Auf 5 mm kommen 400 Teilstriche der Mikroskala, und die Einstellgenauigkeit am Mikroskop beträgt ungefähr 1 Teilstrich. Mithin können Volumendifferenzen von etwa 0,06 mm³ geschätzt werden. Für die zu erwartende Genauigkeit von F erhält man bei Verwendung von (39), wo $\frac{\delta \Delta V}{\Delta V} = \frac{1}{400}$, wenn $\delta \Delta \Theta$ vernachlässigt werden kann, für $\Delta V = 0{,}0245$ cm³:

$$\frac{\delta F}{F} = \frac{W}{4{,}9}.$$

Gegen Ende der Filtration ($W = 2$) wird also die Unsicherheit der Teilbestimmung von F sehr bedeutend, weshalb F aus der Z-V-Kurve zu entnehmen ist.

Als besonderer Vorteil dieser Methode ist zu betrachten, daß die sonst schwer zu erfassenden Anfangsstadien der Filtration hier sehr gut beobachtet werden können, und daß die Registrierung vollautomatisch erfolgt. Dem steht die Unbequemlichkeit der photographischen Arbeitsweise und das zeitraubende Ausmessen gegenüber.

β) Photoelektrische Methode. Die hierfür benutzte Apparatur war ursprünglich dazu

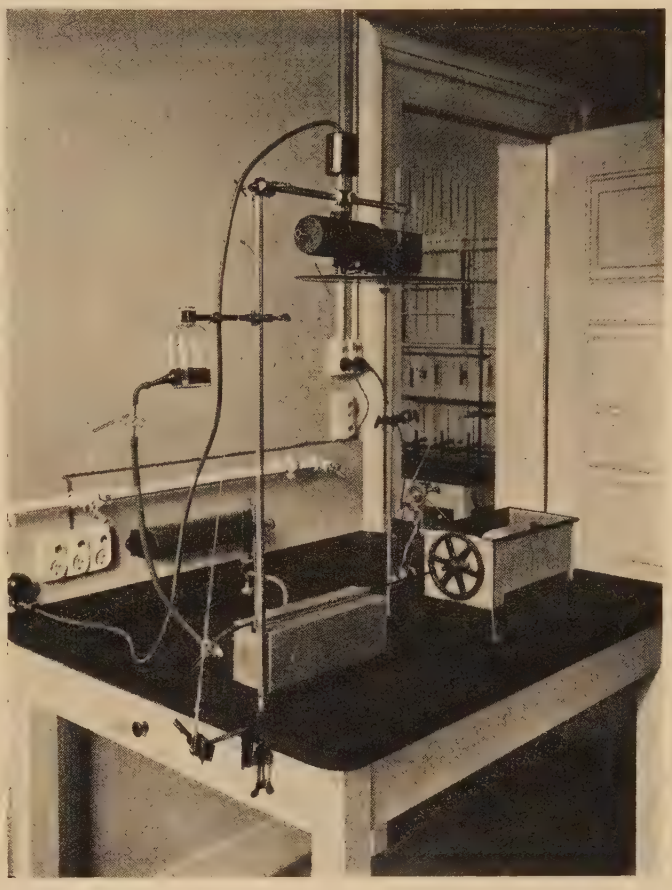


Fig. 16

bestimmt, die Größe $\frac{d^2\Theta}{dV^2}$ für möglichst kleine Zeitintervalle zu erfassen. Es wurde hierbei vorausgesetzt, daß diese Funktion als stetig betrachtet werden kann. Diese Auffassung würde damit zu begründen sein, daß die zu filtrierende Suspension als homogen zu betrachten wäre, was allerdings nur im Grenzfall unendlich großer Dispersität absolut richtig sein kann. Weiterhin muß vorausgesetzt werden, daß der Aufbau des Filterkuchens völlig störungsfrei erfolgt, daß also unvermeidliche kleine Erschütterungen ohne Einfluß bleiben.

Im Laufe unserer Untersuchungen hat es sich indessen gezeigt, daß diese Voraussetzungen nicht allgemein zutreffend sind. Es ist in vielen Fällen beobachtet worden, daß der Widerstandszuwachs Schwankungen unterworfen ist, die wegen ihrer Größe nicht etwa als durch Versuchsfehler verursacht angesehen werden können. In solchen Fällen kann nur der Mittelwert von $\frac{d^2\Theta}{dV^2}$ für den

Filtrationsverlauf maßgebend sein, womit wir tatsächlich auf die Untersuchung des Verlaufes der $\frac{d\Theta}{dV}$-V-Kurve verwiesen sind.

Die Bestimmung dieser Kurve ist zwar auch nach der hier zu besprechenden Methode möglich, aber es ist später eine Methode gefunden worden, durch welche eine solche Bestimmung weit einfacher und fast ebenso genau erreicht werden kann.

Die Bedeutung der photoelektrischen Methode ist deshalb eine ziemlich beschränkte. Auf nähere Einzelheiten der Beschreibung soll daher hier verzichtet werden.

γ) Gewichtsmethode. Betrachten wir noch einmal den Ausdruck (38) für die Bestimmungsgenauigkeit von F, so wird deutlich, daß die Genauigkeit der Bestimmung des Teilvolumens ΔV eigentlich mit wachsender Filtrationszeit gesteigert werden müßte, was zunächst unmöglich erscheint. Bedenkt man aber, daß diese Genauigkeit teilweise eine Koinzidenzfrage ist, so ergibt sich, daß, wenn die Teilvolumina ganz scharf definiert wären, eben das Zusammentreffen von Volumen- und Zeitindikation mit anwachsender Filtrationszeit genauer werden muß. Dies ist besonders bei der subjektiven Messung der Fall, wo die Reaktionszeit zwar als konstant betrachtet werden kann, dafür aber die Sicherheit der Volumenablesung mit abnehmender Filtrationsgeschwindigkeit sich stetig steigert.

Nun besitzen wir in der Waage ein Gerät, dessen Genauigkeit mit derjenigen einer Stoppuhr in gewisser Hinsicht verglichen werden kann. Der besonderen Gestaltung der Koinzidenzfrage wird aber nur bei der Dämpfungswaage entsprochen, weil hier eben die Geschwindigkeit, mit der der Zeiger den Nullpunkt passiert, für die Genauigkeit von ΔV ausschlaggebend ist. Es besteht daher die Wahrscheinlichkeit, daß sich auf diesem Prinzip eine gute Meßmethode aufbauen läßt.

Die Waage muß zu diesem Zweck, wenn der Zeiger die Nullage erreicht hat, immer wieder durch Auflegen des gleichen Gewichtes aus der Nullage gebracht werden. Weiter müssen die Zeiten für das Passieren der Nullage notiert werden. Diese Arbeitsweise hat den Vorteil großer Einfachheit und braucht nicht durch Automatik irgendwelcher Art erleichtert zu werden, was in diesem Fall nur auf Kosten der Einfachheit und ohne weitere Steigerung der Genauigkeit geschehen könnte.

Von Bedeutung ist hier in erster Linie die Größe der Dämpfung. Diese muß bis zum fast aperiodischen Ausschlag geführt werden, weil der Zeiger gleichförmig fortbewegt werden muß. Der Grad der Dämpfung wird daher dem für den üblichen Gebrauch angewandten entsprechen.

Für die Zeitmessung benutzt man am besten eine Stoppuhr mit zwei Zeigern, von denen der eine ununterbrochen läuft und somit die gesamte Filtrationszeit mißt. Der andere Zeiger wird bei Passieren der Nullage gestoppt, abgelesen und daraufhin mit dem inzwischen weitergelaufenen ersten Zeiger wieder zur Deckung gebracht. Man kann zwar auch eine gewöhnliche Stoppuhr benutzen, aber dann muß jedes zweite Intervall ungemessen verbleiben.

Die erhaltenen Zeiten werden dann durch Differenzbildung nach folgendem Schema behandelt:

W:	1	2	3	4	5	6	7	8 g
Θ:	18,0	46,7	83,2	127,0	178,1	235,3	299,0	368,4
$\Delta\Theta$:	18,0	28,7	36,5	43,8	51,1	57,2	63,7	69,4
$\Delta^2\Theta$:		10,7	7,8	7,3	7,3	6,1	6,5	5,7

Für die Berechnung gilt:

$$F = A^2 \cdot \frac{\Delta^2\Theta}{\Delta W^2} = A^2 \cdot \Delta^2\Theta,$$

$$\frac{\Delta\Theta_2}{\Delta w} = F \cdot 1{,}5\,\Delta w + C,$$

$$\frac{\Delta\Theta_1}{\Delta w} = F \cdot 0{,}5\,\Delta w + C,$$

woraus folgt:

$$C = \frac{1}{\Delta W}(1{,}5\,\Delta\Theta_1 - 0{,}5\,\Delta\Theta_2) \cdot A.$$

δF wird aus dem Ausdruck (38) berechnet. Für den obigen Fall war eine Filterfläche mit 0,3 cm Durchmesser benutzt worden, mithin $A = 0{,}0706$, $A^2 = 0{,}005$. Δv ist demnach $= 14{,}2$ cm³; $\delta\Delta\Theta = 0{,}1$ sec. Wenn $\Delta\Theta = 60$ sec, kann ein Wert von 1 Promille für $\frac{\delta\Delta v}{\Delta v}$ geschätzt werden. Für w zwischen 7 und 8 wird sodann: $F = 0{,}028 \pm 0{,}002$.

Eine bessere Übersicht kann natürlich durch eine graphische Darstellung erreicht werden. Bei ungleichmäßigem Verlauf der Filtrationskurve oder zu kleinem Δw ist das letztere Verfahren das gegebene.

δ) Filtrierapparate. Die hier beschriebene Gewichtsmethode kommt vor allem bei Druck-

filtration in Betracht. Es ist schon erwähnt worden, daß auch für den besprochenen Druckfiltrierapparat ein Übergang zu dieser Methode bei konstantem Druck vorteilhaft wäre; hierzu wäre eine recht grobe Waage erforderlich. Eine Verwendung der Gewichtsmethode bei Vakuumfiltration ist im allgemeinen nicht möglich, es sei denn, daß der Unterdruck hydrostatisch durch hinreichende Länge einer senkrechten Abfuhrleitung erzeugt würde. In dieser Weise lassen sich sehr wohl mit dem weiter oben besprochenen, einfachen Mikrofiltrierapparat ganze Filtrationskurven aufnehmen, allerdings nur für Filterdrucke bis etwa 0,1 at.

Für das photographische Verfahren eignen sich ebenfalls besonders Apparate mit Überdruck. Die Filterfläche muß hier sehr klein bemessen werden. Die photoelektrische Methode kann sowohl bei Über- als auch bei Unterdruck verwendet werden, obwohl auch hier Überdruck etwas bequemer ist. Die erforderliche Filterfläche ist bedeutend größer als bei der photographischen Methode.

Ein für alle drei Meßmethoden zu benutzender Apparat muß daher für Überdruck gebaut sein und die Filterfläche leicht geändert werden können. Um einen konstanten, nicht etwa durch Sedimentation beeinflußten Feststoffgehalt zu sichern, müssen besondere Maßnahmen getroffen werden, um so mehr, als der Aufbau des Filterkuchens dadurch nicht gestört werden darf.

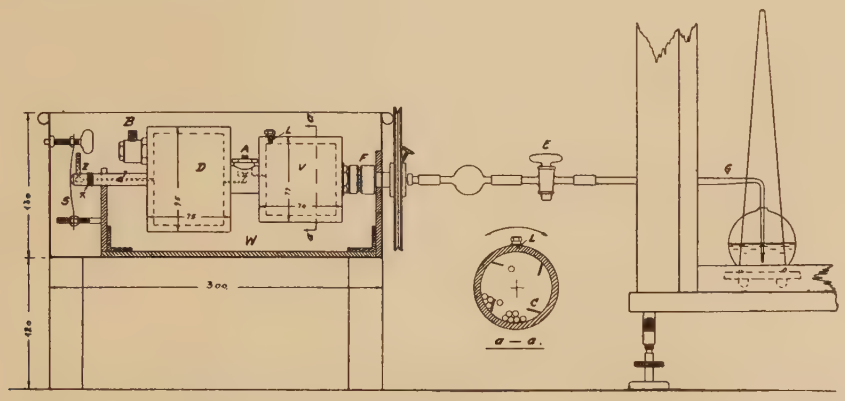


Fig. 17

Es wurde die in Fig. 17 und 18 gezeigte Konstruktion gewählt. Filterhalter F, Vorratsbehälter V und Druckbehälter D sind hier gemeinsam auf einer horizontalen Achse untergebracht. Eine Rotationsgeschwindigkeit von etwa 6 Umdrehungen pro Minute wird durch einen Grammophonmotor erzeugt. Die gesamte Filteranordnung ist in dem durch einen Ultrathermostaten beheizbaren Wasserbad W untergebracht. Die Apparatur ist für Überdruck bis etwa 25 at berechnet. Der Druckbehälter D faßt etwa 250 cm³, der Vorratsbehälter 110 cm³. Druck- und Vorratsbehälter sind durch das in Fig. 17 gezeigte Ventil A getrennt. Ein gleiches Ventil B dient zur Füllung des Druckbehälters. Während der Filtration wird der Filterdruck prozentual um folgenden Betrag vermindert, indem V das Volumen des Behälters und δV das Filtratvolumen bedeutet:

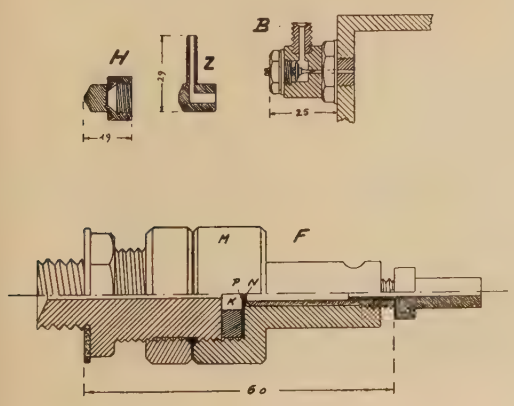


Fig. 18

$$\frac{\delta p}{p-1} = \frac{\delta V}{V(1-1/p)}.$$

Hier ist p der absolute Druck im Druckbehälter. Wenn z. B. gefordert wird, daß $\frac{\delta p}{p-1} < 0{,}05$, erhält man für das Filtratvolumen

$$\delta V < 12{,}5 \cdot (1 - 1/p)\ \text{cm}^3.$$

Für kleines p genügt diese Anordnung nicht. Die Achse trägt deshalb eine Durchbohrung d, um für solche Fälle mit äußerem Druckbehälter arbeiten zu können. Der Druck kann dann z. B. durch zwei Niveauflaschen mit Wasser erzeugt werden. Zuweilen machen sich Kapillarkräfte durch Blasenbildung im Vorratsbehälter störend bemerkbar; der Druck muß dann rein hydrostatisch erzeugt werden, indem der Druckbehälter mit Wasser bzw. Filterflüssigkeit gefüllt und mit nur einer Niveauflasche verbunden wird. Die Zufuhrleitung Z wird durch Dichtungsring R und Spannvorrichtung S abgedichtet. Wenn die Zufuhrleitung nicht benutzt werden soll, wird sie mittels einer Haube H abgesperrt.

Um jede Sedimentation sicher zu vermeiden, ist der Vorratsbehälter mit Schaufeln C versehen. Durch diese werden eingelegte kleine Glaskugeln gehoben, und durch die Fallwirkung der Kugeln wird die Suspension homogen erhalten.

Der Vorratsbehälter wird in senkrechter Lage durch das Schraubenloch L gefüllt, die Filterunterlage P auf die plangedrehte Fläche des Filterhalters aufgelegt und mittels der Schraubenmutter M festgehalten. Wenn größere Filterflächen benutzt werden sollen, wird auf die Fläche des Filterhalters zuerst ein Ring K zur Abgrenzung der Filterfläche aufgelegt. Vor Auflage der Filterunterlage muß alle Luft verdrängt werden. Wenn der Ring benutzt wird, muß ein Metallgewebe N zwischen Filterunterlage und Schraubenmutter eingelegt werden. Die erreichbare Kuchendicke ist, wenn der Zwischenring benutzt wird, 4 mm, ohne diesen bis zu 35 mm. Das Zwischenstück kann natürlich auch mit verschiedenen Bohrungen versehen sein, so daß Ringe entbehrlich sind. Allerdings muß dafür gesorgt werden, daß die Geschwindigkeit im Zuleitungsrohr nicht allzu sehr abnimmt, weil dann eine Ablagerung an den Rohrwänden eintreten kann.

Die Filtratabfuhr erfolgt durch das Ansatzstück, auf dessen Außenseite etwas Vaseline zur Abdichtung gegeben wird. Dieses Ansatzstück kann entweder direkt an ein Meßrohr angeschlossen werden oder für die Gewichtsmethode mit einem gebogenen, nach unten etwas verengten Glasrohr G weitergeführt werden. Bei der photographischen Methode ist stets im Meßrohr Indikatorflüssigkeit vorhanden. Wenn mit Photozellen gemessen werden soll, wird die Luftblase am leichtesten durch kurzes Herausziehen des Ansatzstückes erzeugt, wobei allerdings inzwischen abgefallene Tropfen der Hauptfiltratmenge wieder zugeführt werden müssen. Für die Gewichtsmethode wird das Glasrohr mit einem Glashahn E versehen, damit das Rohr auch bei Unterbrechung des Versuches immer mit Flüssigkeit gefüllt bleibt. Dieser Hahn wird nach beendetem Ver-

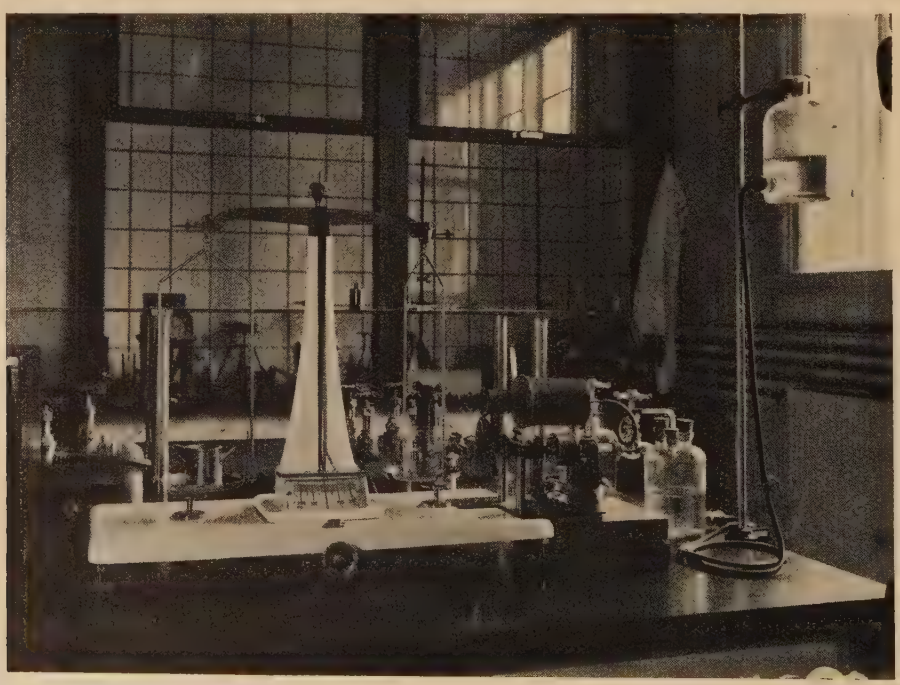


Fig. 19

such geschlossen, und das Rohr mit Ansatzstück kann somit ohne Flüssigkeitsverluste durch Auslaufen vom Filter abgenommen werden. Die Aufstellung ist schematisch in Fig. 17 wiedergegeben.

Eine etwas abgeänderte Ausführung des Apparates zeigt Fig. 19. Hier sind der Druckbehälter und das Wasserbad in Fortfall gekommen, der Filterdruck wird durch den Ansatz mittels eines Schlauches zugeführt, und die Temperatur wird vom Ultrathermostaten durch einen Wärmemantel konstant gehalten. Wegen der Schlauchverbindungen kann keine stetige Rotation angewendet werden, die Trommel dreht sich um etwa 210° hin und zurück. An Stelle der Schaufeln und Glaskugeln wird in die Trommel ein ebenes Stück Glas hineingelegt. Die Apparatur gestattet die Anwendung etwas größerer Filtratmengen, da die Trommel 220 cm³ faßt. Der Filterdruck, der bis zu 10 at gesteigert werden kann, wird gewöhnlich einer Stahlflasche[3]) mit Druckluft entnommen, während für kleinere Drucke Niveaugefäße mit Wasser benutzt werden. Es ist nicht leicht, eine stoßfreie Drehbewegung zu erhalten, weshalb die früher besprochene Konstruktion, die ja auch größer dimensioniert werden kann, vorzuziehen ist.

3. Messungen im Betrieb.

Bei solchen Messungen begegnet man gewöhnlich der Schwierigkeit, daß der Filterdruck während der Filtration Schwankungen unterworfen ist, die meistens zufälligen Ursprungs sind. Weiterhin sind die technischen Filtrierapparate häufig zu leistungsfähig, um ein bequemes Messen der Filtratmenge zu ermöglichen.

Bei den nichtkontinuierlichen Filtern besteht aber im allgemeinen die Möglichkeit, ein einzelnes Filterelement auszuscheiden. Ein solches Element läßt sich dann für sich den gewünschten Druckbedingungen unterwerfen, und die Volumenmessung wird sich auf das entsprechende Teilquantum beschränken.

[3]) Wenn der Druck in der Flasche dem Filterdruck entspricht, wenn also ohne Reduzierventil gearbeitet wird, dann ist eine Druckregelung leicht durch gelindes Anwärmen der Flasche vorzunehmen.

Als Beispiel soll die Ausführung bei Kelly-Filtern beschrieben werden. Bei diesen Filtern sind in einem liegenden zylindrischen Behälter senkrechte, mit Filtertuch bespannte Rahmen untergebracht. Jeder Rahmen hat sein gesondertes Ablaufrohr. Die Rahmen und Ablaufhähne sind an dem Schnellverschlußdeckel befestigt und mit diesem auf einem gemeinsamen fahrbaren Gestell untergebracht, so daß alle Rahmen zum Entleeren herausgezogen werden können.

Für die Filtrationskontrolle wird das Ablaufrohr eines der kleinsten Rahmen *R* gewählt und mit einem Schnellverschlußventil *V* versehen. Von diesem Ventil wird ein Rohr mit leicht zu bedienender Rohrverbindung *U* zum Scheibenmesser *M* (Fig. 20) geführt, der an der Seite des Filterbehälters fest angebracht ist. Vom Scheibenmesser führt ein Rohr mit Nadelventil *H* zur Ablaufrinne. Durch das Nadelventil wird der gewünschte Filterdruck eingestellt, indem zwischen dem Saftraum der Filterpresse und der Ablaufseite des Rahmens ein Differentialmanometer *D* geschaltet wird. Als solches ist ein Quecksilbermanometer sehr gut geeignet, es muß aber gegen Eindringen von Saft durch einen Sperrbehälter *A* geschützt werden. Das Manometer muß natürlich dem höchsten vorkommenden Filterdruck (etwa 4 at) angepaßt sein. Die Konstruktion ist in Fig. 20a gezeigt. Der Sperrbehälter *A* enthält Quecksilber, das mit Paraffinöl überschichtet ist, während der Sperrbehälter *B* leer ist und nur dazu dient, größere Niveauschwankungen an der Luftseite des Manometers auszugleichen.

Bei Ingangsetzen des Filters wird zunächst das Ventil *V* geschlossen gehalten, bis der Filter gefüllt ist und der Druck im Filterbehälter größer

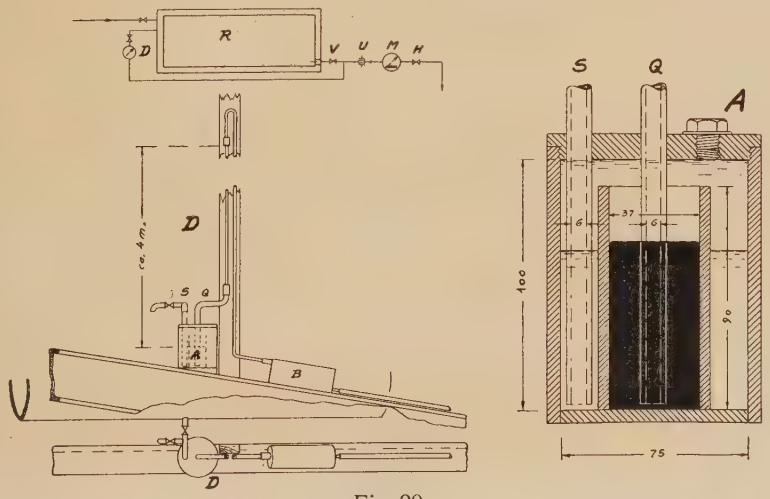


Fig. 20

als der gewünschte Kontrolldruck geworden ist. Erst dann wird das Ventil *V* voll geöffnet und mit Ventil *H* der gewünschte Differenzdruck eingestellt. Während der Messung muß die Lage des Quecksilbers durch häufiges Nachstellen des Ventils *H* konstant gehalten werden. Das Filtratvolumen wird stufenweise verfolgt, so daß z. B. wenn je 100 Liter filtriert sind, die Zeit für die Filtration von 10 Litern mit einer Stoppuhr gemessen wird. Wenn eine Stoppuhr mit zwei Zeigern zur Verfügung steht, kann die Filtrierzeit z. B. für je 10 Liter notiert werden, wodurch der Verlauf der Filtrationskurve noch besser erfaßt werden kann. Für die Berechnung kommt im ersteren Fall besonders die graphische Methode in Frage, während man im anderen Fall wohl leichter eine Differenzbildung, wie unter Gewichtsmethode erläutert vornimmt. Zu beachten ist, daß hier die Einheiten m^2 und dkl (Dekaliter) empfehlenswert sind.

Die Genauigkeit ist besonders abhängig davon, wie gut konstant der Differenzdruck gehalten werden kann. Um die nicht völlig zu vermeidenden Druckschwankungen auszugleichen, dürfen die Teilvolumina nicht allzu klein gewählt werden. Beispielsweise würde für eine Filterfläche von 2,9 m^2 bei 1 at Filterdruck für Schlammsaft aus der ersten Saturation das für die Differenzenbildung zu benutzende jeweilige Teilvolumen auf etwa 5 dkl zu bemessen sein. Die totale Filtratmenge wird dabei etwa 120 dkl/Stunde betragen.

(Ein zweiter Teil, desgl. Zusammenfassung folgt.)

Aus der Medizinischen Klinik des Kantonspitals Zürich (Schweiz).

Eine nephelometrische Methode zur Charakterisierung der Serumeiweißkörper im Hitzekoagulat.

Von Ch. Wunderly (Meilen b. Zürich, Schweiz).

(Eingegangen am 23. Oktober 1940)

Von den physikalisch-chemischen Möglichkeiten, um Strukturänderungen des Serumeiweißes sichtbar zu machen, wird heute die Koagulation am meisten verwendet. Dieser Übergang des Eiweißes vom Sol in den Gelzustand ist leicht durchzuführen und zeitigt dank guter Anschaulichkeit gleich meßbare Ergebnisse. So war es gegeben, daß die beiden Verfahren, welche diese Tatsache den besonderen Zwecken der Klinik dienstbar machen, die Reaktionen von Takata und Weltmann, in kurzer Zeit große Verbreitung gefunden haben. Bei der erstgenannten Reaktion kompliziert sich der Meßvorgang dadurch, daß die Takata-Lösung schon an sich ein kolloides System darstellt und somit das Zusammenbringen mit Serum zu einer Kolloid-Kolloidreaktion führt. Die eigentliche Mechanik dieser Serumkoagulation ist von Dirr[1]) bearbeitet worden. Bei der Methode von O. Weltmann [s. Rosegger[2])] wird die aussalzende Wirkung einer Verdünnungsreihe von $CaCl_2$-Lösungen noch verdeutlicht durch eine nachfolgende Hitzekoagulation. Dadurch, daß hier die Wirkung von echten Lösungen eines einfachen anorganischen Elektrolyten auf das Serumeiweiß beobachtet wird, ist der Meßvorgang entsprechend eindeutig. Dies hatte uns bewogen, die Mechanik der Weltmann-Reaktion von der eiweißchemischen Seite her zu untersuchen[3]).

In vorliegender Arbeit wird die Methode besprochen, welche wir seither entwickelt haben und mit ihrer Hilfe gezeigt, wie sich das Serumeiweißgefüge unter der Salzwirkung bluteigener Kationen zahlenmäßig ändert.

Methodik: Bei der Originalmethode nach Weltmann sind in 10 Röhrchen je 5 ccm abgestufter $CaCl_2$-Lösungen von 0,5 bis 0,05 Promille Gehalt. Die Röhrchen werden mit Nr. 1—10 fortlaufend bezeichnet. Jedes derselben enthält zudem 0,1 ccm Serum. Nach viertelstündigem Stehen im kochenden Wasserbad wird durch visuelle Betrachtung festgestellt, bis zu welchem Röhrchen eine Koagulation erfolgt ist. Da die Klinik die Originalmethode von 1930 unverändert beibehalten hat, muß man annehmen, daß die erreichte Genauigkeit ihrem Anspruche genügt. Wünscht man jedoch die feineren kolloidchemischen Zustandsänderungen im Sinne einer Dispersionsanalyse messend zu verfolgen, so muß die visuelle Betrachtung ersetzt werden durch eine optische Methode. Nun ist das Merkmal der von Röhrchen zu Röhrchen immer schwächer werdenden Koagulation die zunehmende Trübung der flüssigen Phase. Es war somit naheliegend, sich der Nephelometrie zu

[1]) K. Dirr, Z. exper. Med. **104**, 328 (1938).
[2]) H. Rosegger, Erg. inn. Med. **57**, 183 (1939).
[3]) Ch. Wunderly, Z. exper. Med. **108**, 324 (1940).

bedienen, jedoch war zu prüfen, ob die Vorbedingungen hierzu erfüllt sind. Für die Auswertung des Streulichtes ist es bei den in Frage stehenden Koagulationsvorgängen ein Vorteil, daß die optischen Konstanten der inter- wie der intramizellaren Flüssigkeit den Konstanten des Wassers angenähert gleich sind. Dagegen mußten die Eiweißsole erst genügend isodispers gemacht werden. Wir erreichten dies durch eine Filterung mit dem Papier 602 extra hart von Schleicher & Schüll (9 cm ⌀). Die maximale Porenweite desselben ist ca. 1,5 μ. Um die Abhängigkeit festzustellen zwischen der Siebwirkung dieses Filterpapieres und der Größe der dispergierten Teilchen des Filtrates, müßte man nach der Methode von Bechhold-Karplus eine Schar von Strömungsdruckkurven für verschiedene Kapillarweiten aufnehmen. Die Verarbeitung einer solchen Kurvenschar zu einer Porenstatistik hat Erbe[4]) beschrieben. In unserem Falle schließt die stets begrenzte Menge an Serum diese interessante Methode aus. Weiter haben Robinson, Price und Hogden[5]) gefunden, daß der Eiweißfehler bei den harten Filterpapieren am kleinsten ist. Besondere Versuchsreihen zeigten uns, daß dieser Fehler, wie er durch Absorption am Filterpapier entsteht, nur in jenen Röhrchen beträchtlich wird, wo nur Bruchteile des Gesamteiweißes koaguliert werden. Wir haben deshalb überall, wo die Serummenge es erlaubte, diese Röhrchen in dreifacher Ausführung parallel geführt und ihren Inhalt eines nach dem anderen auf dasselbe Filter gegossen. Damit wird erreicht, daß die Trübwerte nach der dritten Filtration praktisch konstant werden, d. h. der Eiweißfehler eliminiert ist. Die Röhrchen mit starker Koagulation sowie jene, wo die Trübung kolloid ist, verursachen nur kleinste Filterfehler, welche innerhalb der Fehlergrenze (auf Reproduktion bezogen) bleiben. Schließlich wird durch die Filterung auch der letzten Forderung entsprochen: der Trübungsstabilität; auch höchste Trübwerte bleiben mindestens 30 Minuten konstant. Ohne die Filterung könnten durch Aggregation so grobdisperse Teilchen in die zu messende Lösung gelangen, daß ihre Durchmesser ein Mehrfaches wären der Lichtwellenlänge. Damit aber würde in erheblichem Umfang Primärlicht absorbiert, wodurch das Gesetz von Raleigh den Meßvorgang nur noch bedingt erklären würde. Nach Raleigh ist nämlich die Intensität I des gestreuten Lichtes,

$$I = k \cdot I_0 \frac{N \cdot V^2}{\lambda^4},$$

wo k eine Gefäßkonstante, I_0 die Intensität des Primärlichtes, λ dessen Wellenlänge, N die Teilchenzahl pro ccm und V das Volumen eines Teilchens ist. Bezeichnet man mit d den Teilchendurchmesser, so wächst das Streulicht entsprechend d^6; dies sei deshalb hervorgehoben, weil die Adsorptionsfähigkeit eines Kolloids in erster Linie von der Größe der Aggregate abhängt. Die Anwendungsmöglichkeiten der Methode und deren Grenzen beschreibt R. Gans[6]) im Abschnitt: Lichtzerstreuung in kolloiden Lösungen. Wollte man die Lichtabsorption der ungefilterten Eiweißsuspensionen feststellen, so könnte man die Lichtschwächung mit einer ultrarotempfindlichen Photozelle messen, wie es Wannow[7]) vorgeschlagen hat. Für die von uns entwickelte Methode wurde das Pulfrich-Stufenphotometer von Zeiss mit Einrichtung für Trübungsmessung benutzt. Als Lichtfilter diente L_2, welches ein Licht durchläßt mit einer mittleren Wellenlänge von 530 mμ. Es werden stets die 26 mm ⌀ Bechergläser aus geblasenem Spezialglas ($d = 1$) benutzt und die Helligkeit 4. Die Helligkeit H des Trübglaskörpers ist 28 Proz. und sein Trübungswert t ist 0,00479. Damit sind alle Daten verzeichnet, um nach der Formel

$$\text{abs. } T = \frac{\text{rel. } T}{H} \cdot d \cdot t$$

die in der Arbeit angeführten relativen Trübwerte zu Vergleichszwecken in absolute umrechnen zu können. Nachfolgende Beispiele mögen die Eignung der Methode dartun, um auf Grund der Weltmann-Reaktion die Abhängigkeit des Dispersitätsgrades von Elektrolytkonzentration und Ionenaktivität zu messen.

1. Bestimmung der Empfindlichkeit bei NaCl-Zusatz.

Von den bluteigenen Kationen eignet sich Na besonders gut für Versuche in vitro; mengenmäßig stellt es $^{11}/_{12}$ der Gesamtbasen im menschlichen Serum und ein entscheidender Vorteil besteht weiter darin, daß es ausschließlich in ionisierter Form im Serum enthalten ist. Kretz und Kudlac[8]) fanden, daß Zusätze von NaCl, welche die physiologische Breite beträchtlich überschreiten, geeignet sind, die Flockungsbereitschaft des Serums (Weltmann-Reaktion) in

[4]) F. Erbe, Kolloid-Z. **63**, 277 (1933).
[5]) Robinson, Price und Hogden, J. Biol. Chem. **120**, 481 (1937).
[6]) R. Gans, Hdb. exper. Physik **19** (Leipzig 1928), 361.
[7]) H. A. Wannow, Kolloid-Z. **85**, 332 (1938).
[8]) J. Kretz und O. Kudlac, Z. klin. Med. **127**, 590 (1934).

vitro herabzusetzen. Dagegen hatten Versuche in vivo mit künstlicher Anreicherung des NaCl-Gehaltes im Blut keine Wirkung, ebenso fand Teufl[8]), daß der NaCl-Gehalt bei Pneumonien keine Parallelen zeigt zum Ausfall der Weltmann-Reaktion. Im Anschluß an diese Ergebnisse stellten wir uns zur Aufgabe zu beobachten, welches die kleinste NaCl-Menge ist, deren Wirkung auf das Serumeiweiß noch zahlenmäßig meßbar ist. Diese Versuchsanordnung ist gleichzeitig eine Empfindlichkeitsbestimmung für die Methode.

Hierzu wird mit einem normalen menschlichen Spontanserum in 10 Röhrchen nach Weltmann die Hitzekoagulation durchgeführt. Es zeigt sich, daß bis und mit Röhrchen 5 eine sichtbare Koagulation eintritt; Ergebnis somit R 5 (was in der aufgeschriebenen Meßreihe durch einen schwarzen Strich verdeutlicht wird). Zum gleichmäßigen Abkühlen werden die Röhrchen für 10 Minuten in einen Trog mit fließendem Wasser gestellt. Darauf werden sie durch 9 cm Papierfilter Nr. 602 e. h. (Schleicher und Schüll) filtriert. Wenn nach ca. 30 Minuten die Filtration beendet ist, wird unter Umrühren vom Filtrat je 1 ccm herauspipettiert und in ein Reagenzröhrchen fließen gelassen. Dazu fügt man je 10 ccm acqua bidest., nun werden trübe und klare Teile der Flüssigkeit sorgfältig homogenisiert. Man erhält eine Reihe kolloider Lösungen von diskontinuierlich zunehmender Trübung. Letztere wird sogleich im Stufo gemessen. Um dem Filterfehler zu begegnen, werden Röhrchen 5 und 6 noch je zweimal frisch angesetzt, koaguliert und auf das entsprechende Filter der ersten Versuchsreihe gegossen. Untenstehend die gemessenen relativen Trübungen:

Versuch 1.

Röhrchen Nr. . .	4	5	6	7	8
1. Filtration. . .	8	10	735	917	1042
2. Filtration. . .		12	766		
3. Filtration. . .	8	14	771	917	1042

Anschließend wird in demselben Serum die Konzentration von Na und Cl aus Mikrobestimmungen[9]) festgestellt. Daraus ergibt sich die im Serum befindliche Kochsalzmenge zu 587 mg/Proz. Eine NaCl-Lösung, welche im ccm ein Milliäquivalent enthält, ist nahezu gleich konzentriert, nämlich 584 mg Proz. Fügt man also zu den 0,1 ccm Serum der Weltmann-Reihe jeweils 0,1 ccm einer solchermaßen konzentrierten NaCl-Lösung, so verdoppelt man damit den NaCl-Gehalt des Ansatzes. Derselbe stellt sich wie folgt:

Versuch 2.
0,1 ccm Serum,
0,1 ccm 0,1 mol NaCl (= 0,584 mg NaCl),
2,3 ccm acqua bidest.,
2,5 ccm $CaCl_2$-Lösungen, welche doppelt so konzentriert sind wie im Originalversuch.

Die übrige Technik bleibt sich gleich wie in Versuch 1.

Röhrchen Nr.	4	5	6	7	8
1. Filtration. . .	9	12	827	875	769
2. Filtration. . .		15	877		
3. Filtration. . .	9	20	885	875	769

Weitere Reihenversuche zeigten, daß dies die kleinste NaCl-Menge ist, deren Wirkung auf die Koagulation des Serumeiweiß noch genau reproduziert werden kann. Zur Verdeutlichung der Abhängigkeit von Elektrolytkonzentration und relativer Trübung diene Versuch 3. Ansatz dazu:

0,1 ccm Serum,
0,2 ccm 0,1 mol NaCl,
2,2 ccm acqua bidest.,
2,5 ccm doppelt konzentrierte $CaCl_2$-Lösung.

Röhrchen Nr.	4	5	6	7	8
1. Filtration. . .	10	19	943	877	532
2. Filtration. . .		22	999		
3. Filtration. . .	10	31	1018	877	532

Obwohl hier die NaCl-Menge dreifach so groß ist wie in einem durchschnittlichen Serum, hat sich bei visueller Betrachtung der Koagulationsendpunkt (K.E.) nicht verschoben. Da bekannt ist, in welch engen Grenzen der Organismus die Konzentrationsänderungen des NaCl im Serum (Grenzwerte 505—625 mg Proz.) zu halten weiß, ergibt sich aus diesen Versuchen, daß die erwähnten Untersucher Kretz, Kudlac und Teufl bei ihren Beobachtungen in vivo nicht die Möglichkeit besaßen, eine Verschiebung des K.E. zu erzwingen. Erst die nephelometrische Auswertung erlaubt den Einfluß von NaCl-Mengen von nahezu physiologischer Breite auf das Eiweißgefüge zu messen. Im übrigen zeigt der Vergleich der Nephelogramme von Versuchen[11, 12]) das Bild einer beginnenden Linksverschiebung des K.E.

[9]) F. Teufl, Wien. Arch. inn. Med. **28**, 305, 415; **29**, 297 (1936).
[10]) F. Rappaport, Mikrochemie des Blutes (Wien 1935).
[11]) T. Geill, in „Die Eiweißkörper des Blutplasmas" von Bennhold, Kylin, Rusznyak (Dresden und Leipzig 1938), 124.

Wie systematische Versuche uns zeigten, unterstützt Li (Mol.-Gew. 6,94) die koagulierende Wirkung des $CaCl_2$ stärker wie Na (Mol.-Gew. 22,99) und dieses wiederum etwas stärker als K (Mol.-Gew. 39,10); die Reihenfolge verläuft im Sinne der Dehydratisierung. Es bestätigt sich die Ansicht von Geill[10]), daß der Aussalzungseffekt einer Salzlösung ein Produkt des Aussalzungseffektes der einzelnen Ionen ist. Ebenso ergibt sich, daß die Verdünnung nicht groß genug ist, um die spezifische Natur der Ionen ganz zu verwischen. Wenn wir deshalb die Annahme machen, daß den Aktivitätskoffizienten der bluteigenen Ionen die Debye-Hückel'sche Gleichung[12]) zugrunde liegt, so folgt daraus, wie wichtig auch der Gehalt an ionisierten zweiwertigen Kationen im Serum ist. Nachdem die Ionenwertigkeit in der Formel im Quadrat erscheint, darf die Wirkung des ionisierten $Ca^{\cdot\cdot}$ nicht übersehen werden, wennschon diese Ionen immer nur in kleiner Konzentration vorhanden sind.

2. Über den Einfluß des Serumeiweißgehaltes auf die Vergleichbarkeit der Nephelogramme.

Setzt man von einem Serum statt den 0,1 ccm der Originalmethode nur 0,075 oder auch nur 0,05 ccm pro Röhrchen zu, so werden die Trübungen zwar kleiner, jedoch ändert der K.E. seine Lage im allgemeinen nicht. Diese Tatsache berechtigt den Kliniker, die Koagulationsergebnisse der verschiedensten pathologischen Sera untereinander zu vergleichen. Für die visuelle Betrachtung ist die beträchtliche Schwankung im Gesamteiweißgehalt solcher Sera (ca. 4 bis 11 Proz.) ziemlich belanglos. Es sind in der Tat die pathologisch bedingten, qualitativen Änderungen im Serumeiweißgefüge, welche ganz überwiegend den Koagulatuionsverlauf bestimmen. Hierin beruht der Wert der Methode für die Klinik.

Es ist klar, daß diese Schwankungen im Proteingehalt die kolloidchemische Ausgangslage ändern. Es war deshalb zu prüfen, inwiefern sie die Vergleichbarkeit der Nephelogramme beeinflussen. Dazu wurden mit einem Normalserum von 8,83 Proz. Gesamteiweißgehalt (gravimetrisch nach Plötner) die Nephelogramme von 4 abgestuften Konzentrationen aufgenommen. Die Ansätze dazu enthielten pro Röhrchen je 0,125, 0,100, 0,075, 0,050 ccm Serum. In den 4 Versuchsreihen gestaltet sich die Proteinkonzentration dann wie folgt:

Kurve Nr.	Serumverdünnung im Ansatz	Serumeiweiß im Ansatz
1	1:40	220,75 mg-Proz.
2	1:50 (Orig.-Meth.)	176,60 mg-Proz.
3	1:66,6	132,45 mg-Proz.
4	1:100	88,30 mg-Proz.

Die Technik bleibt gleich wie in Versuch 1, nur daß es vorteilhafter ist, die schwach getrübten Lösungen in Röhrchen 10, 11 und 12 nicht zu filtrieren. Fig. 1 zeigt die Kurven 1—4 der entstehenden Nephelogramme. Die Betrachtung der Kurvenschar zeigt, daß die Einzelkurven zueinander nicht streng symmetrisch gelagert sind. Optisch gesehen bedeutet es, daß die Intensität I des Streulichtes nicht allein von der Eiweißkonzentration c abhängig ist. Da wir immer mit derselben Lichtwellenlänge λ messen und wir die Dichte ϱ der Lösungen als praktisch konstant ansehen dürfen, bleibt nach der Formel von Raleigh als veränderliche V das mittlere Volumen der lichtstreuenden Aggregate. Vereinfacht geschrieben wird die Abhängigkeit $I = N \cdot V^2$ und die von uns gewählte Eiweißkonzentration $c = N \cdot V$; bildet man das Verhältnis

$$\frac{I}{c} = \frac{(N \cdot V)\, V}{N \cdot V} = V,$$

so erhält man aus den bekannten Größen I und c eine Verhältniszahl für die Änderung von V. Als für die Rechnung am besten geeignet erscheint diejenige $CaCl_2$-Konzentration, welche im Durchschnitt der 4 Nephelogramme dem Trübwertmaximum am nächsten kommt. Es ist dies Röhrchen 9 mit der $CaCl_2$-Konzentration von 0,12 Promille. Setzt man die absoluten Trübwerte ein, so erhält man

$$\frac{I_1}{c_1} = \frac{0{,}1853}{220{,}75} = 8{,}42 \cdot 10^{-4}$$

$$\frac{I_2}{c_2} = \frac{0{,}1646}{176{,}60} = 9{,}32 \cdot 10^{-4}$$

$$\frac{I_3}{c_3} = \frac{0{,}1353}{132{,}45} = 10{,}22 \cdot 10^{-4}$$

$$\frac{I_4}{c_4} = \frac{0{,}0966}{88{,}30} = 10{,}95 \cdot 10^{-4}.$$

Die Verhältniszahlen für V haben somit die Tendenz, mit größerer Serumverdünnung zuzunehmen. Es kann dies eine Folge sein der entsprechend veränderten Hydratation oder der in verdünnter Eiweißlösung sich relativ stärker bemerkbar machenden Salzwirkung des $CaCl_2$.

Es folgt hieraus, daß das Streulicht in pathologischen Sera, deren Eiweißgehalt stark

[12]) P. Debey und E. Hückel, Physik. Z. **24**, 185 (1923); Erg. Naturwiss. **3**, 199 (1924).

erniedrigt ist, relativ etwas zu groß und in Sera mit abnorm hohem Eiweißgehalt relativ etwas zu klein ausfällt, wenn man es mit normalen Mittelwerten vergleicht und die übrigen Faktoren, welche die Isostruktur bestimmen, für gleich annimmt. Auf den eigentlichen Kurvenverlauf der Nephelogramme bleibt jedoch dieser „Eiweißfehler" ohne merklichen Einfluß; denn die Koagulation wird in erster Linie bestimmt durch qualitative Änderungen im Eiweißgefüge. Diese letzteren in genauer Messung abzubilden und damit dem Kliniker eine möglichst „typische" Beschreibung des Serums zu liefern, ist das Ziel unserer Methode[13]). Wie die besprochenen Versuche zeigen, wäre eine quantitative Aussage auf Grund von Streulichtmessungen unzulässig, da hierfür die kolloidchemischen Voraussetzungen nicht genügend gleichwertig sind.

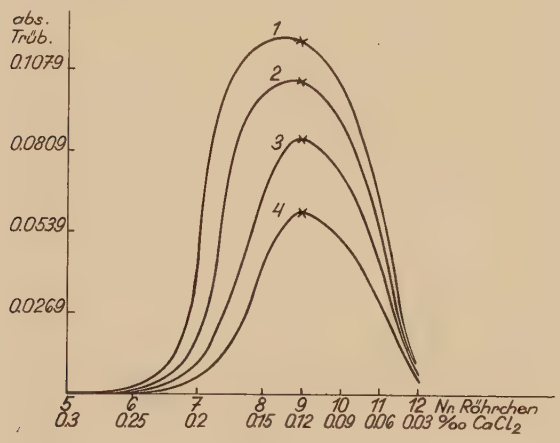


Fig. 1

3. Über den Salzeffekt von Pufferlösungen.

Bei der Bestimmung des isoelektrischen Punktes von Eiweißkörpern fand Pedersen[14]), daß auch die anderen anwesenden Ionen eine Rolle spielen. Ähnlich finden Sandor[15]) und Smith[16]), daß der isoelektrische sowie der isoionische Punkt von dem benutzten Puffersystem beeinflußt wird, da die Ladung des kolloiden Partikels nicht nur von H^+ abhängt, sondern auch von den übrigen Ionen. Gleichfalls gehören hierher die Messungen von Boutaric und Roy[17]), welche die Ausflockung von Globulinen beim Verdünnen von Serum beeinflußt fanden durch $^1/_{15}$ mol. Phosphat-Puffer. Die methodische Forschung steht hier vor der schwierigen Tatsache, daß Überführungsversuche und Potentialbestimmungen in ungepufferten Eiweißlösungen eine bedeutende Fehlerbreite haben, daß aber andererseits die meisten Puffersysteme am Meßvorgang in schwer zu bestimmender Weise teilhaben. Diese unerwünschte Sekundärwirkung entsteht wohl dadurch, daß zufolge von Komplexsalzbildung die Zahl der freien Ionen abnimmt und dadurch die Leitfähigkeit ändert. Indem ein Teil der ionisierbaren Gruppen der Proteine Bindungen eingeht mit den Salzen der Pufferlösungen, ändert sich V und damit das Streulicht. Wie Reihenversuche uns gezeigt haben, hängt es im Sinne der Hofmeisterschen Reihen von der Konzentration der angewendeten Pufferlösungen ab, ob sie die koagulierende Wirkung der $CaCl_2$-Lösungen verstärken oder schwächen. Erst mußte geprüft werden, ob die $CaCl_2$-Verdünnungen der Weltmann-Reihe mit den zu untersuchenden Pufferlösungen in der Kochprobe keine Trübungen geben. Hier zeigte sich, daß alle Puffersysteme, welche Phosphat-Ion enthalten, infolge der Bildung von unlöslichem Ca-Phosphat für diese Meßart nicht in Betracht kommen. Dadurch konnten die Universalpuffer von Britton[18]) und Teorell[19]), sowie der interessante Puffer von Kolthoff[20]), welcher weder Säure noch Base enthält, sondern 0,1 mol. KH_2PO_4 und 0,05 mol. Borax, nicht gemessen werden. Dagegen läßt sich die Wirkung des von Pedersen (zit.) verwendeten Puffers mit 0,02 mol. Na-Azetat/0,06 mol. Essigsäure gut bestimmen. Ebenso der von Michaelis[21]) angegebene Veronalazetat/0,1 mol. HCl-Puffer; welcher soviel NaCl zugesetzt erhält, als es nötig ist, um ihn mit Blut isotonisch zu machen. Seine Stammlösung ist $^1/_7$ molar, sowohl in bezug auf Na-Azetat wie auf Veronal-Na. Sein Wirkungsbereich wurde letzthin von King und Delory[22]) bis auf p_H 10,7 erweitert. Die von uns nach den Originalarbeiten hergestellten Pufferlösungen für p_H 7,0; 6,7; 6,0 wurden mit hochohmiger Glaselektrode und Röhrenverstärkungspotentiometer kontrolliert. Der p_H-Wert des verwendeten

[13]) Mit der klinischen Auswertung wurde an der Med. Klinik des Kantonspitales Zürich (Prof. Dr. W. Löffler) begonnen.

[14]) K. O. Pedersen, Kolloid-Z. **63**, 268 (1933).

[15]) G. Sandor, Bull. Soc. Chim. biol. **18**, 877 (1936); **19**, 555 (1937).

[16]) E. R. B. Smith, J. biol. Chemistry **113**, 473 (1936).

[17]) A. Boutaric und M. Roy, Arch. Physique biol. **15**, 1 (1938).

[18]) H. T. Britton und R. A. Robinson, J. chem. Soc. London **1931**, 458.

[19]) T. Teorell und E. Stenhagen, Biochem. Z. **299**, 416 (1938).

[20]) T. M. Kolthoff, J. biol. Chemistry **63**, 135 (1925).

[21]) L. Michaelis, Biochem. Z. **234**, 139 (1931).

[22]) E. J. King und G. E. Delory, Enzymologia **8**, 278 (1940).

Normalserums hat auf die Lage des K.E. keinen Einfluß, denn wie Auerbach[23]) zeigte, können selbst starke Azidose oder Alkalose ihn nicht ändern. Das Serum hatte p_H 7,9, was durch den CO_2-Verlust beim Stehen bedingt ist. Zu Vergleichszwecken folgt das Nephelogramm dieses Serums:

Röhrchen Nr. . .	4	5	6	7	8
rel. Trübung . .	8	9	78	751	988

Zusammensetzung der Ansätze mit Pufferlösungen:

0,1 ccm Serum,
1,0 ccm Puffer, p_H 7, a) und b)
1,4 ccm acqua bidest.,
2,5 ccm doppelt konz. $CaCl_2$-Lösungen.

a) enthält 0,02 mol. Na-Azetat und 0,06 mol. Essigsäure,
b) enthält Veronalazetat/0,1 mol. HCl nach Original-Arbeit.

Röhrchen Nr. . .	4	5	6	7	8
a) rel. Trübung .	8	11	403	289	94
b) überall starker Niederschlag (Aussalzung).					

Daraufhin wurde in der folgenden Versuchsreihe die Pufferkonzentration auf $^1/_5$ herabgesetzt.

Ansatz: Azetat-Puffer.
0,1 ccm Serum,
0,2 ccm Puffer a),
2,2 ccm acqua bidest.,
2,5 ccm doppeltes $CaCl_2$.

p_H	Röhrchen Nr. 5	6	7	8
	rel. Trübung			
7,0	13	179	578	467
6,7	31	331	684	591
6,0	68	700	885	813

Ansatz: Veronalazetat/HCl-Puffer.
0,1 ccm Serum,
0,2 ccm Puffer b),
2,2 ccm acqua bidest.,
2,5 ccm doppelt $CaCl_2$.

7,0	16	75	761	1002
6,7	14	67	577	614
6,0	12	24	347	172

Vergleichen wir die Trübungen mit denjenigen des ungepufferten Serums, so zeigt sich in beiden Fällen eine noch beträchtliche Wirkung. Der Azetatpuffer führt im untersuchten p_H-Bereich zu einer Schwächung der koagulierenden Kraft des $CaCl_2$, was sich an der Linksverschiebung des K.E. um ein Röhrchen zeigt. Die Trübungen haben die Tendenz mit fallendem p_H, d. h. mit wachsender Essigsäure-Konzentration, zuzunehmen.

Der Veronalazetatpuffer zeigt bei p_H 7 bemerkenswerterweise identische Trübungen mit dem ungepufferten Serum. Ein schöner Erfolg seiner Isotonie. Mit abnehmendem p_H werden die Trübungen zwar schwächer, jedoch ohne daß es zu einer Änderung des K.E. kommt. Wenn somit dieses Puffersystem deutlich überlegen ist, so mag es auch damit zusammenhängen, daß hier die Azidität mit 0,1 mol. HCl erreicht wird und beim Azetatpuffer mit 0,06 mol. Essigsäure. Nun weiß man seit Hofmeister, daß die letztere eine stärkere Bindung an die Serumproteine zeitigt wie HCl. Es stellt sich hier die Frage, ob es nicht von Interesse wäre, für die besonderen Zwecke der Eiweißchemie ein Puffersystem mit minimaler Aussalzungswirkung zusammenzustellen. Als Anion wären Nitrat- und Chloration zu prüfen. Ungleich den Puffersystemen für enzymatische Forschungen brauchten hier die Grenzen des Wirkungsbereiches nicht weit auseinander zu liegen, da die isoelektrischen Punkte der Eiweißfraktionen relativ nahe beisammen sind. Die beschriebene Methode erscheint für solche Untersuchungen als geeignet.

Zusammenfassung.

Auf Grund der Hitzekoagulation des Serums nach O. Weltmann wird eine nephelometrische Methode entwickelt, welche gestattet, kleinste Änderungen in der Kolloidstruktur des Serums abzubilden. Auf eine quantitative Aussage wird verzichtet, da die kolloidchemischen Voraussetzungen hierfür nicht gegeben sind.

Es wird gezeigt, wie der Einfluß des NaCl auf die Serumkoagulation mit einer Genauigkeit meßbar ist, welche bis an die physiologische Konzentration des NaCl im Serum heranreicht.

Es wird der Einfluß der Proteinkonzentration in 4 abgestuften Verdünnungen durchgemessen. Auf Grund des Verhältnisses von Streulichtintensität zur Proteinkonzentration wird der „Eiweißfehler" berechnet.

Schließlich läßt sich mit der Methode die Eignung verschiedener Puffersysteme für die besonderen Zwecke der Eiweißchemie nachprüfen.

[23]) S. Auerbach, Z. klin. Med. **131**, 513 (1937).

Aus dem Laboratorium der Dai-Nippon Celluloid K. K., Osaka, Japan.

Zur Chemie der Zelluloidbildung, VII*)

Über die Löslichkeit der Nitrozellulose.

Ein Beispiel über den Zusammenhang zwischen dem Stickstoffgehalt der Nitrozellulose und ihrer Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen.

Von Motoi Wadano (Osaka, Japan).[1])

(Eingegangan am 30. September 1940)

I. Einleitung.

Obwohl der Zusammenhang zwischen dem Stickstoffgehalt der Nitrozellulose und ihrer Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen sowohl von wissenschaftlichem Interesse als auch von technischer Wichtigkeit ist, sind die hier vorliegenden Probleme noch nicht restlos gelöst. Die Schwierigkeit der Untersuchung liegt darin, daß die Nitrozellulose eine hochpolymere Verbindung ist, über deren chemische Einheitlichkeit und Art des in Lösung gehenden Teils man sich keine eindeutigen Vorstellungen machen kann[2]). Die vorliegende Untersuchung stellt daher auch nur einen statistischen Beitrag dar.

Die zur Untersuchung herangezogenen Nitrozelluloseproben von verschiedenem Stickstoffgehalt wurden durch Änderung der Zusammensetzung der Nitriersäure gewonnen. Ihre Löslichkeit ist in verschiedenen einfachen und gemischten Lösungsmitteln bestimmt und der Zusammenhang zwischen Stickstoffgehalt bzw. Polarität der Nitrozellulose und der Zusammensetzung bzw. der Polarität der Lösungsmittel statistisch untersucht worden[3, 4]).

II. Experimentelles.

Herstellung der Nitrozellulose.

20 g Baumwolle-Linters wurden mit der 85fachen Menge Nitriersäure bei 20° C während 5 Stdn. nitriert, während 24—72 Stdn. bei 6—18-maligem Wechseln des Kochwassers je nach dem Stickstoffgehalt stabilisiert, nötigenfalls unter Druck gekocht, um die Viskosität zu erniedrigen, und über Phosphorpentaoxyd im Vakuum getrocknet.

Der Stickstoffgehalt wurde mit Hilfe des Lunge'schen Nitrometers bestimmt. Die Viskosität nach „Hercules" wurde in 12,5 gew.-proz. Lösung bei 25° C nach der Vorschrift der Hercules Powder Co. gemessen. Mit der Viskosität „A" ist die Fallzeit von 8 ccm der 1 vol.-proz. Lösung, die 50 Gew.-Proz. Kampfer in 95,5 Proz. Alkohol enthält, bezeichnet, die mit Hilfe eines Ostwald'schen Viskosimeters von bestimmten Dimensionen bei 25° C bestimmt wird. Unter relativer Viskosität wird das Verhältnis der Viskosität einer 0,1 vol.-proz. Azetonlösung und reinem Azeton bei 20° C verstanden. Der Verpuffungspunkt wurde mit 0,3 g Substanz bestimmt; Steigerung der Temperatur 5° C/min. Die Eigenschaften der verschiedenen Nitrozelluloseproben sind zusammen mit den Herstellungsbedingungen in Tabelle I (Fig. 1) wiedergegeben.

Die Nitrozelluloseproben, die hauptsächlich für Löslichkeitsuntersuchungen verwandt sind, wurden im allgemeinen mit der Nitriersäure von mehr als 13 Gew.-Proz. Wassergehalt (20 Vol.-Proz. Wassergehalt) und einem Verhältnis der Salpetersäure zur Schwefelsäure gleich 1:1—2 nitriert. Unter dieser Bedingung ist $D > R$, wobei mit D die Diffusionsgeschwindigkeit der Mischsäure und mit R die Veresterungsgeschwindigkeit bezeichnet ist. In diesem Fall kann die Reaktion als Permutoidreaktion betrachtet werden. Die Bildung einer schalenförmigen Struktur, oder irgendwelcher anderer ungleichmäßiger Strukturen im Sinne der Ausführungen von T. Tomonari[5]), die eine anomale Löslichkeit hervorbringen würden, ist somit hier ausgeschlossen. Weil in den technisch wichtigen Gebieten der Stickstoffgehalte bei 9,5—12,5 Proz. N der Stickstoffgehalt in erster Näherung proportional mit dem Wassergehalt der Mischsäure steigt, kann die Beziehung zwischen dem Stickstoffgehalt der Nitrozellulose und ihrer Löslichkeit dahin erweitert werden, daß eine Beziehung zwischen dem Wassergehalt der Nitriersäure und der Löslichkeit der damit gewonnenen Nitrozellulose besteht,

*) VI. Mitteilung: M. Wadano, Kolloid-Z. **93**, 103 (1940).

[1]) Ich danke meinem Mitarbeiter T. Gohda † für die Durchführung der Versuche.

[2]) T. Tomonari, J. chem. Ind., Japan **38**, 156 (1934).

[3]) Highfield, Trans. Faraday Soc. **22**, 57 (1926); Z. physik. Chem. **124**, 245 (1926).

[4]) Scheppard, Carver und Houck, Colloid Symposium Monogr. **5**, 243 (1927).

[5]) T. Tomonari, J. Soc. chem. Ind., Japan **38**, 156 (1934).

Tabelle I.

Die Zusammensetzung der Nitriersäure und die Eigenschaften der daraus hergestellten Nitrozellulose.

Nr.	% N	Zusammensetzung der Mischsäuren				Viskosität d. Baumwolle-Linters nach „Hercules“	Eigenschaften der Nitrozellulose			
		% H_2SO_4	% HNO_3	% H_2O	H_2SO_4/HNO_3	sec	Viskosität nach „A“ min	sec	Verpuffungspunkt °C	Aussehen
1	13,28	54,80	34,25	10,95	1,60	44	unlöslich		—	
2	13,21	55,00	34,01	10,99	1,62	15	unlöslich		—	
3	12,72	50,13	34,85	15,02	1,44	15	—		181,0	
4	12,66	50,05	34,88	15,07	1,44	44	63	0	—	Faser-
5	12,35	49,95	33,45	16,60	1,50	44	51	0	—	struktur
6	12,27	50,04	33,44	16,52	1,50	15	25	20	182,0	unver-
7	11,93	50,05	32,52	17,43	1,54	15	19	0	183,0	ändert
8	11,72	50,07	32,04	17,89	1,56	15	12	3	182,0	
9	11,66	50,02	31,98	18,00	1,57	44		—	—	
10	11,34	50,09	31,02	18,89	1,62	44	31	48	—	
11	11,22	50,03	31,03	18,94	1,61	15	6	54	182,0	
12	10,87	50,15	29,91	19,94	1,67	15		—	182,0	
13	10,80	50,12	29,85	20,03	1,68	44	5	20	—	Faser-
14	10,52	49,95	29,56	20,49	1,70	44	3	33	—	struktur
15	10,42	49,93	29,47	20,60	1,70	44		—	—	etwas
16	10,38	50,08	28,95	20,97	1,73	15		—	184,0	abgebaut
17	10,28	50,10	29,50	20,40	1,70	44	3	48	—	
18	9,95	50,06	28,97	20,97	1,74	15	2	27	183,0	
19	9,30	50,17	27,36	22,47	1,84	15		—	184,0	
20	8,72	50,00	26,58	23,42	1,88	15		21*)	184,2	nicht mehr
21	8,36	49,96	25,67	24,37	1,95	15		—	186,8	Faser-
22	7,66	49,90	24,65	25,45	2,03	15	unlöslich		189,0	struktur
23	6,28	49,47	24,03	26,50	2,09	44	unlöslich		—	
24	5,96	50,01	23,08	26,91	2,17	15	unlöslich		190,2	feines
25	2,80	49,98	21,95	28,07	2,28	15	unlöslich		> 204,0	Pulver

*) Nicht vollkommen löslich.

was für die Nitrozellulose herstellende Industrie von großem Interesse sein könnte.

Die Bestimmung der Löslichkeit.

1 g Nitrozellulose wird in einer Schliffstopfen-Flasche eingewogen, 250 ccm Lösungsmittel zugesetzt und die geschlossene Flasche auf der Schüttelmaschine geschüttelt, bis die Nitrozellulose vollkommen gelöst ist. Nach Absitzenlassen werden 25 oder 50 ccm der klaren Lösung in ein gewogenes Wägegläschen einpipettiert, die Lösung im Dampftrockenschrank eingedampft und bis zum konstanten Gewicht eingetrocknet. Falls das Lösungsmittel Kampfer enthält, werden 50 ccm der klaren Lösung unter Rühren in 150 ccm Petroläther eingegossen und damit die Nitrozellulose ausgefällt. Der Niederschlag wird durch ein Glasfilter filtriert, mit Petroläther im Soxhlet-Extraktionsapparat während 24 Stdn. vom Kampfer befreit und bei 80° C während 2 Stdn. getrocknet. Die Extraktion wird bis zur Gewichtskonstanz wiederholt und die Löslichkeit berechnet.

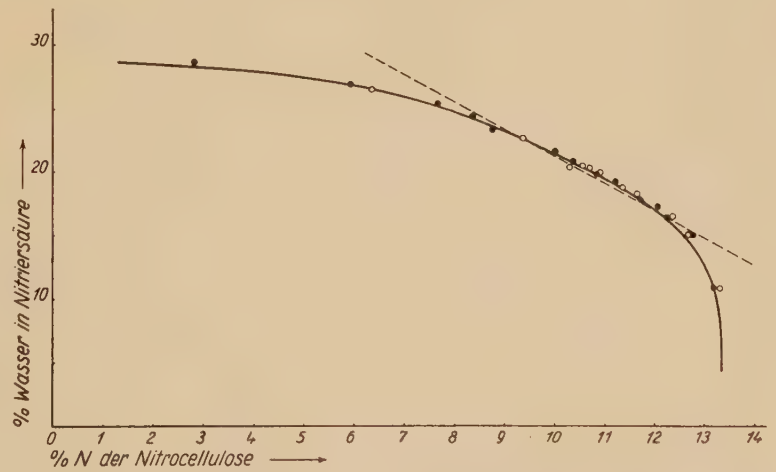


Fig. 1. Der Stickstoffgehalt der Nitrozellulose in Abhängigkeit von dem Wassergehalt des Nitriergemisches. o Aus Baumwolle-Linters von 44 sec Hercules-Viskosität, ● aus Baumwolle-Linters v. 15 sec Hercules-Viskosität.

Tabelle II. Die Eigenschaften der Nitrozellulose in verschiedener Viskosität.

Nr.	Stickstoffgehalt %	Viskosität nach „Hercules" sec	Viskosität nach „A" min	sec	Relative Viskosität	Polymerisationsgrad	Mol NO_2 / Mol OH	Löslichkeit in 95,5% Alkohol %	Löslichkeit in 2% Kampfer-Alkohol %
I	11,28	—	35	40	1,304	276	2,000	6,5	16,4
II	11,07	—	31	00	1,266	242	1,985	10,6	51,5
IIa	11,05	—	23	20	1,228	207	1,980	10,8	50,5
IIb	11,05	176	3	4	1,164	153	1,975	14,1	57,6
IIc	11,00	43	3	38	1,114	104	1,960	14,0	71,5
Ia	11,16	2,4	1	6	1,063	57,3	1,940	25,0	88,7
Ib	11,05	0,5		51	1,045	40,9	1,905	32,0	96,4
Ic	11,02	0,2		40	1,040	36,4	1,895	93,2	99,4
Id	10,97	—		25	1,035	31,8	1,880	98,8	100,0

III. Die Löslichkeit der Nitrozellulose von verschiedener Viskosität.

Die Nitrozellulosen Nr. I und II in Tabelle II wurden fabrikationsmäßig unter Druck während verschiedener Dauer gekocht und so ihre Viskosität erniedrigt.

Der Zusammenhang zwischen dem Polymerisationsgrad bzw. der Viskosität und der Löslichkeit.

Der Polymerisationsgrad wurde auf Grund der Staudinger'schen Formel, in der

$$Km = 11 \cdot 10^{-4}$$

angesetzt war, aus der spezifischen Viskosität errechnet. Der Zusammenhang zwischen dem Polymerisationsgrad und der Löslichkeit ist ein verschiedener, je nach der Art des Lösungsmittels (Fig. 2). Bei Nitrozellulosen von einem Polymerisationsgrad über 100—150, d. h. bei den nicht merklich abgebauten Nitrozellulosen, ist die Löslichkeit in erster Näherung unabhängig von der Viskosität bzw. dem Polymerisationsgrad. Unterhalb dieser Grenze steigt die Löslichkeit mit der Abnahme der Viskosität an und Nitrozellulosen von Polymerisationsgraden von 40—50 abwärts lösen sich vollkommen auf.

Eine Abnahme der Viskosität weist auf eine Verkleinerung der Nitrozellulose-Moleküle infolge Hydrolyse hin, die nur an der Sauerstoffbrücke der Glukosereste angreift und infolgedessen eine Vermehrung von OH-Gruppen in den Glukoseresten bedingt. Das bedeutet, daß in einem Nitrozellulose-Molekül das Verhältnis von Mol NO_2/Mol OH herabgesetzt wird, d. h. der Stickstoffgehalt sinkt, was unterhalb eines Polymerisationsgrades von 50 sehr auffallend ist, obwohl bei der Hydrolyse aus dem Nitrozellulose-Molekül keine NO_2-Gruppe abgespalten wird. Mol NO_2/MolOH wurde aus dem Polymerisationsgrad berechnet unter der Annahme, daß die Nitrozellulose Nr. I

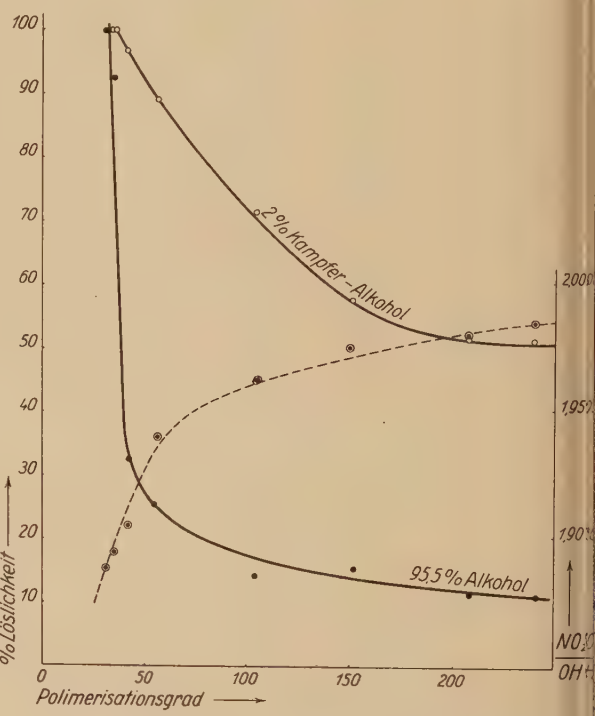


Fig. 2. Die Löslichkeit der Nitrozellulose in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad.

(Dinitrat mit Mol NO_2/Mol OH = 2,00) durch die Hydrolyse in andere Nitrozellulosen von kleineren Polymerisationsgraden abgebaut wird, deren Endprodukt als Glukose-Dinitrat (Mol NO_2/Mol OH = 0,666) betrachtet werden kann.

Wie man aus der Fig. 2 ersieht, steht die Vermehrung der Löslichkeit der Nitrozellulose bei der Hydrolyse nicht nur mit der Verkleinerung des Moleküls, sondern auch mit der dadurch bedingten Verschiebung der Polarität (Mol NO_2/Mol OH) in engem Zusammenhang. Bei vollkommener Auflösung der Nitrozellulose in Alkohol ist das Verhältnis Mol NO_2/Mol OH = 1,88

((Stickstoffgehalt 10,9 Proz.), wobei bei den nicht stark abgebauten Nitrozellulosen die größte Alkohol-Löslichkeit vorliegt.

IV. Die Löslichkeit der verschiedenen Nitrozellulosen in einfachen polaren Lösungsmitteln.

Änderung der Löslichkeit in verschiedenen Alkoholen mit dem Stickstoffgehalt.

Mit der Zunahme des Kohlenwasserstoff-Restes, d. h. mit der Abnahme des Einflusses der Hydroxyl-Gruppe im Alkohol wird der Löslichkeitsbereich für Nitrozellulosen mit verschiedenem Stickstoffgehalt immer kleiner. Methanol besitzt den größten Löslichkeitsbereich, Äthanol umfaßt einen kleineren Bereich als Methanol, während Propanol und Isobutanol die Nitrozellulose nicht mehr lösen. Bei Zusatz von 4,5 Proz. Wasser zum Äthanol (im folgenden mit Alkohol bezeichnet) vermindert sich nur die Löslichkeit für die hochnitrierte Nitrozellulose. Durch diesen Zusatz von Wasser wird die Polarität des Lösungsmittels vergrößert, wodurch sich die Löslichkeit der hochnitrierten Nitrozellulose, die eine kleinere Polarität besitzt, vermindert. Bei Zusatz von Kampfer wird der Löslichkeitsbereich immer größer. Eine 10proz. Kampfer-Alkohol-Lösung besitzt einen gleichen Löslichkeitsbereich wie Äthanol, und eine 50proz. Kampfer-Alkohol-Lösung wirkt entsprechend wie Methanol.

Änderung der Löslichkeit in verschiedenen Essigsäure-Estern mit dem Stickstoffgehalt.

Mit Zunahme des Kohlenwasserstoff-Restes vermindert sich der Löslichkeitsbereich für die Nitrozellulosen mit niedrigem Stickstoffgehalt und vergrößert sich der Löslichkeitsbereich für Produkte mit hohem Stickstoffgehalt. In Methylazetat lösen sich die Nitrozellulosen, deren Stickstoffgehalt von 9 Proz. aufwärts bis 13 Proz. ansteigt. In Äthylazetat liegt die untere Grenze der Löslichkeit der Nitrozellulosen bei einem Stickstoffgehalt von 9,5 Proz. und in Butylazetat ein wenig höher, bei einem Gehalt von 10 Proz. Stickstoff.

Änderung der Löslichkeit in verschiedenen Ketonen mit dem Stickstoffgehalt.

Azeton und Methyl-Äthyl-Keton besitzen für Nitrozellulosen denselben Löslichkeitsbereich wie Äthylazetat. Die gesamten Versuchsresultate sind in Tabelle III (Fig. 3) zusammengefaßt.

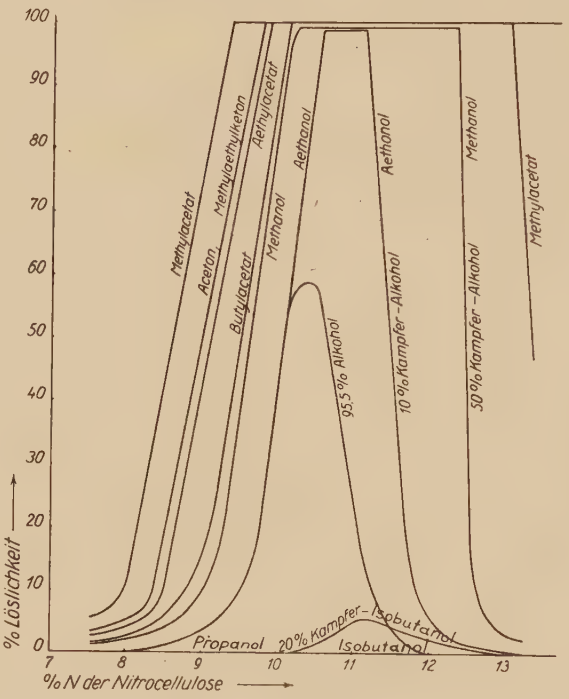


Fig. 3. Die Löslichkeit der Nitrozellulose in verschiedenen Lösungsmitteln in Abhängigkeit vom Stickstoffgehalt.

Tabelle III. Die Löslichkeit der Nitrozellulose in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	% N der Nitrozellulose										
	7,66	8,36	9,30	9,95	10,28	10,87	11,22	11,72	12,27	12,72	13,21
Methanol	2,3	3,2	19,5	84,6	100,0	—	—	—	100,0	6,7	2,0
Äthanol	0,8	0,8	5,8	31,1	71,0	100,0	82,0	13,9	2,9	1,4	1,0
95,5 % Alkohol	0,2	0,6	5,5	32,8	58,0	30,7	10,1	1,5	0,8	0,6	0,6
10 % Kampfer-Alkohol	0,8	1,5	14,6	71,0	94,0	100,0	100,0	—	7,3	2,2	1,0
Propanol	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Isobutanol	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
20 % Kampfer-Isobutanol	—	—	—	—	0	—	5,3	—	2,0	—	—
Methylazetat	6,0	34,0	96,5	100,0	—	—	—	—	—	100,0	67,2
Äthylazetat	2,5	6,0	63,8	100,0	—	—	—	—	—	—	—
Butylazetat	2,2	3,3	32,8	100,0	—	—	—	—	—	—	—
Azeton	3,8	7,4	72,0	100,0	—	—	—	—	—	—	—
Methyläthylketon	4,0	—	68,0	95,5	100,0	—	—	—	—	—	—

Tabelle IV. Die Löslichkeit der Nitrozellulose in einem Azeton—Benzin-Gemisch.

% Azeton	% N der Nitrozellulose										
	8,72	9,30	9,95	10,52	10,80	11,34	11,66	11,93	12,35	12,66	13,28
39											5,0
42											14,2
44										4,4	30,0
46									3,8	10,0	61,0
47								4,5	—	—	80,0
48							3,0	—	11,0	27,1	—
49							—	11,7	20,6	42,2	100,0
50							7,0	18,3	38,3	74,3	
51						4,0	15,0	26,6	63,3	96,4	
52						—	18,3	33,5	95,2	100,0	
53						9,4	34,3	60,8	100,0		
54					5,0	18,8	64,0	93,9			
55		3,6	3,0		—	24,0	90,7	100,0			
56		—	—		—	44,3	99,8				
57		—	—	8,0	14,2	61,0	100,0				
58		—	—	—	—	89,0					
59		—	—	—	—	96,0					
60	2,2	—	—	25,6	49,0	99,0					
61	—	—	—	—	—	100,0					
62	—	—	—	52,3	92,0						
63	—	—	—	—	96,2						
64	—	—	—	—	100,0						
65	—	17,2	34,0	88,0							
67	—	—	50,6	97,6							
70	6,0	—	81,7	—							
73	—	—	—	100,0							
75	—	36,0	89,8								
80	13,0	—	92,3								
85	—	51,5	93,4								
90	19,0	—	—								
95	—	86,0	—								
100	34,8	93,0	97,0								

V. Die Löslichkeit der verschiedenen Nitrozellulosen in Azeton-Benzin-Lösungen. (Ein Beispiel der Löslichkeit der Nitrozellulose im Gemische eines flüssigen Lösungsmittels und eines flüssigen unpolaren Verschnittmittels.)

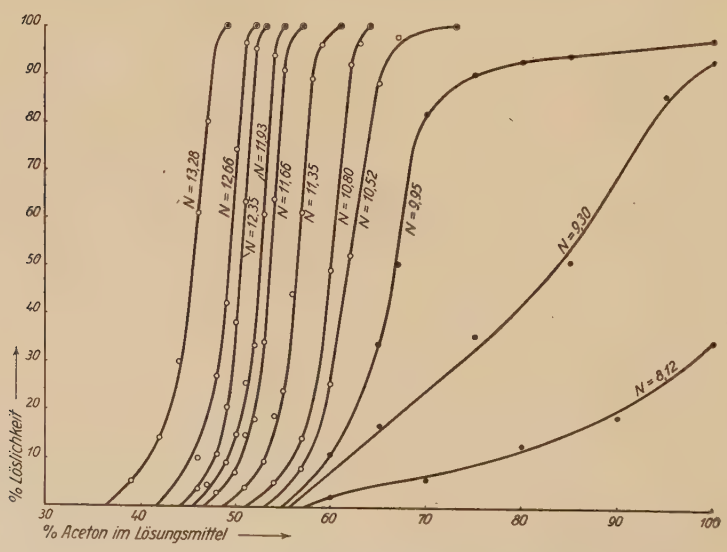


Fig. 4. Die Löslichkeit der Nitrozellulose in Azeton-Benzin-Gemischen.

Chemisch reines Azeton wurde über gebranntem Kalk und Kaliumpermanganat destilliert. Das Kahlbaum'sche Benzin (70-80° C) wurde wieder fraktioniert destilliert und die Fraktion vom Siedepunkte 70—80° C verwandt. In Tabelle IV (Fig. 4, 5) sind die bestimmten Löslichkeiten zusammengestellt.

Änderung der Löslichkeit mit der Azetonkonzentration.

Was die Änderung der Löslichkeit mit der Azetonkonzentration anbelangt, so liegt ein merkwürdiger Unterschied zwischen der Nitrozellulose von mehr als 10,5 Proz. und der von weniger als 10,5 Proz. N vor.

Bei der hochnitrierten Nitrozellulose steht die Löslichkeit-Azetonkonzentrations-Kurve beinahe senkrecht zur Azetonkonzentrations-Achse, abgesehen vom Gebiet kleiner Löslichkeit und größter Löslichkeit, was möglicherweise durch die ungleichmäßige Struktur verursacht sein könnte. In diesem Gebiete löst sich die Nitrozellulose auf einmal auf, wenn die Azetonkonzentration eine bestimmte Grenze überschreitet. Bei der niedernitrierten Nitrozellulose dagegen hängt die Löslichkeit stark von der Azetonkonzentration ab, die Löslichkeitskurve steigt zunächst konvex, dann konkav der Azetonkonzentrations-Achse langsam an.

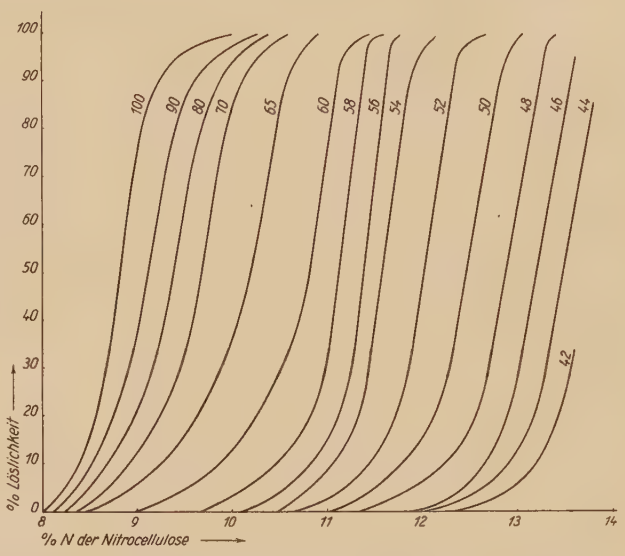


Fig. 5. Die Löslichkeit der Nitrozellulose in Abhängigkeit vom Stickstoffgehalt. Die Ziffern bedeuten die Azetonkonz. in den Azeton—Benzin - Gemischen.

Änderung der Löslichkeit mit dem Stickstoffgehalt.

Die Löslichkeitskurven stehen beinahe senkrecht zur Stickstoffgehaltsachse, ausgenommen im Gebiet großer und kleiner Löslichkeit. Es gibt somit für eine bestimmte Azetonkonzentration einen bestimmten Stickstoffgehalt der Nitrozellulose, bei dem völlige Lösung erfolgt.

Der Zusammenhang zwischen dem Stickstoffgehalt der Nitrozellulose und der geringsten Azetonkonzentration der Lösung für eine bestimmte Löslichkeit.

Wie aus den Angaben der Tabelle V (Fig. 6) ersichtlich, ist für eine bestimmte Löslichkeit die geringste Azetonkonzentration der Lösung direkt proportional dem Stickstoffgehalt der Nitrozellulose.

Die Proportionalitätskonstante ist oberhalb und unterhalb eines be-

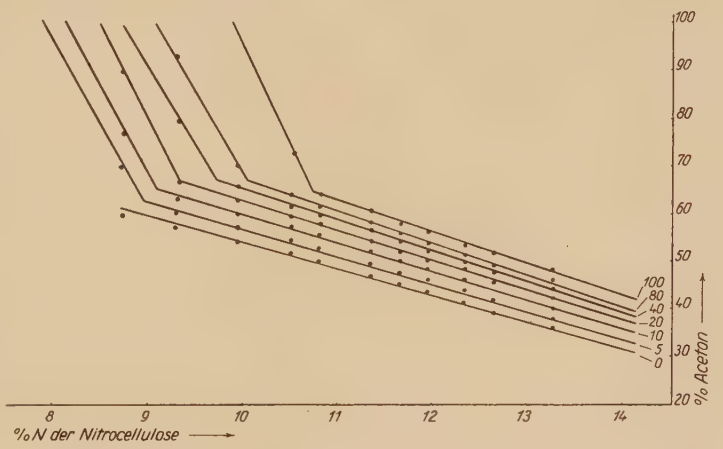


Fig. 6. Die geringste Azetonkonzentration in Azeton—Benzin-Gemischen für eine bestimmte Löslichkeit in Abhängigkeit vom Stickstoffgehalt. Die Ziffern bedeuten die Löslichkeit.

Tabelle V. Die geringste Azeton-Konzentration für eine bestimmte Löslichkeit der Nitrozellulose von verschiedenen Stickstoffgehalten.

Stickstoffgehalt %	Mol NO_2 / Mol OH	die geringste Azeton-Konzentration für die Löslichkeit							
		0%	5%	10%	20%	40%	60%	80%	100%
13,28	8,362	36,5	38,5	41	43	45	46	47	49
12,66	4,661	39	43	46	47,5	49	49,5	50	52
12,35	3,759	43	46	48	49	50	51	51,5	53
11,93	2,942	44,5	47	49	50,5	52	53	53,5	55
11,66	2,562	46	48,5	50,5	52	53	54	54,5	57
11,35	2,207	48,5	51	53	54,5	56	57	57,5	61
10,80	1,763	51	54	56	58	59,5	60,5	61,5	64
10,52	1,585	53	55,5	57,5	59,5	61	62,5	64	73
9,95	1,294	55	57,5	60	63	66	68,5	70	—
9,30	1,048	56	59,5	62	68	79	87	93	—
8,72	0,877	58	68	77	90	—	—	—	—

stimmten Stickstoffgehaltes verschieden. Der Stickstoffgehalt von diesen Knickpunkten nimmt scheinbar auch proportional mit der Löslichkeit ab.

Es wurde von Tomonari, Heß und Trogus[6]) röntgenographisch bestätigt, daß ein ganz neues, wahrscheinlich einer neuen Verbindung entsprechendes Diagramm zwischen Nitrozellulose von mehr als 13 Proz. N und Azeton vorkommt. Es ist leider noch nicht zu entscheiden, ob für die Auflösung der Nitrozellulose die Bildung einer solchen Verbindung Vorbedingung ist oder nicht. Auch läßt sich nicht sagen, ob auch bei der mindernitrierten Nitrozellulose, von der kein deutliches Röntgendiagramm vorliegt, eine Verbindungsbildung anzunehmen ist. Es kann jedoch behauptet werden, daß, um eine vollkommene Auflösung zu bekommen, zwischen der Polarität der Nitrozellulose und der Polarität des Lösungsmittelgemisches ein enger Zusammenhang bestehen muß[6, 7, 8]).

Im Gebiete hoher Stickstoffgehalte übt die NO_2-Gruppe der Nitrozellulose einen starken Einfluß auf die Löslichkeit aus. Mit der Abnahme von NO_2-Gruppen, d. h. mit der Zunahme von OH-Gruppen, wird die Polarität der Nitrozellulose stärker, was eine stärkere Polarität des Lösungsmittels notwendig macht, damit Lösung erfolgt, d. h. mehr CO-Gruppen des Azetons. Im stickstoffarmen Gebiete ist die OH-Gruppe der Nitrozellulose von Einfluß auf die Löslichkeit und mit Zunahme der OH-Gruppe müssen auch die CO-Gruppen des Azetons zunehmen, um vollkommene Auflösung zu erreichen. Wenn die Polarität der Nitrozellulose durch Verminderung des Stickstoffgehaltes so groß wird, daß sie weit die Polarität des reinen Azetons übertrifft, so löst sich die Nitrozellulose nicht mehr in diesem Lösungsmittel.

VI. Die Löslichkeit der verschiedenen Nitrozellulosen in einer Kampfer-Alkohol-Lösung. (Ein Beispiel der Löslichkeit der Nitrozellulose in Gemischen eines festen Lösungsmittels und eines flüssigen polaren Verschnittmittels.)

Der für die Versuche verwandte Alkohol war 95,5proz., der Kampfer natürlicher BB-Kampfer. Die für verschiedene Nitrozellulosen bestimmten Löslichkeiten sind in Tabelle VI (Fig. 7, 8) wiedergegeben.

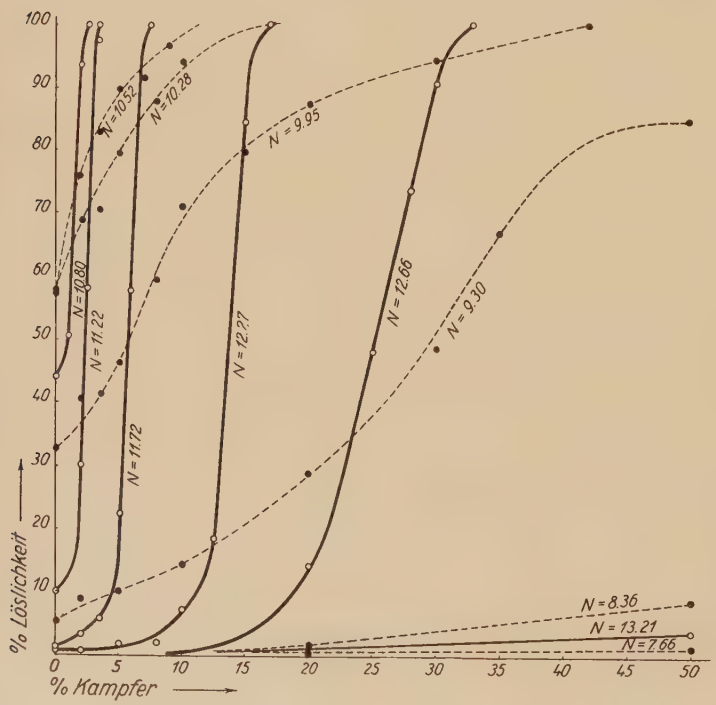


Fig. 7. Die Löslichkeit der Nitrozellulose in Kampfer—Alkohol-Gemischen.

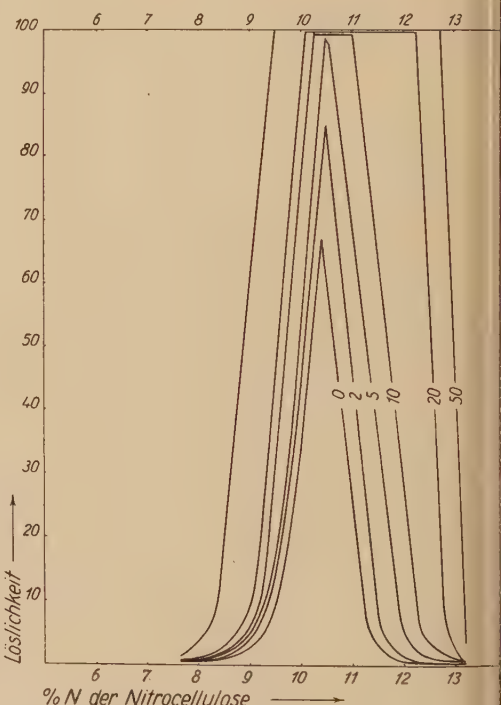


Fig. 8. Die Löslichkeit der Nitrozellulose in Abhängigkeit vom Stickstoffgehalt. Die Ziffern bedeuten die Kampferkonz. in den Kampfer—Alkohol-Gemischen.

[6]) T. Tomonari, K. Heß und C. Trogus, Z. physik. Chem. Abt. B **17**, 241 (1932).
[7]) Highfield, loc. cit.
[8]) K. Atsuki und Y. Kagawa, Soc. chem. Ind. Japan **37**, 1364 (1933).

Tabelle VI. Die Löslichkeit der Nitrozellulose in einer Kampfer-Alkohol-Lösung.

% N der Nitrozellulose		7,66	8,36	9,30	9,95	10,28	10,38	10,52	10,80	10,87	11,22	11,72	12,27	12,66	12,72	13,21
Mol NO_2/MolOH		0,643	0,790	1,047	1,295	1,450	1,505	1,584	1,763	1,811	2,094	2,641	3,576	4,661	4,887	7,734
% Kampf.	Mol CO / Mol OH															
0	0	0,2	0,6	5,5	32,8	58,0	56,0	57,4	44,0	30,7	10,1	1,5	0,8	—	0,6	0,6
1	0,003	—	—	—	—	—	—	—	50,4	—	—	—	—	—	—	—
2	0,006	0,4	1,0	9,1	40,4	69,1	—	76,0	93,5	62,2	30,6	3,5	0,7	—	0,5	0,4
2,5	0,008	—	—	—	—	—	—	—	—	—	58,0	—	—	—	—	—
2,75	0,009	—	—	—	—	—	—	—	100,0	—	—	—	—	—	—	—
3,5	0,011	—	—	—	41,6	70,6	—	83,0		98,5	100,0	5,8	—	—	—	—
5	0,017	0,7	0,9	10,2	46,4	79,4	—	89,6		100,0		22,5	1,9	—	1,1	0,8
6	0,020	—	—	—	—	—	—	—				57,8	—	—	—	—
7	0,024	—	—	—	—	—	—	91,5				—	—	—	—	—
7,5	0,026	—	—	—	—	—	—	—				100,0	—	—	—	—
8	0,028	—	—	—	59,6	87,9	—	—					2,1	—	—	—
9	0,031	—	—	—	—	—	—	96,6					—	—	—	—
10	0,035	0,8	1,5	14,6	71,0	94,0	—	—					7,3	—	2,2	1,0
11	0,039	—	—	—	—	—	—	100,0					—	—	—	—
12,5	0,045	—	—	—	—	—	—						18,6	—	—	—
15	0,056	—	—	—	79,6	—	—						84,4	—	2,6	—
16	0,060	—	—	—	—	—	100,0						—	—	—	—
17	0,065	—	—	—	—	—							100,0	—	—	—
20	0,079	0,6	2,0	29,0	87,4	98,3								14,2	19,8	0,7
25	0,103	—	—	—	—	100,0								48,0	44,3	—
28	0,123	—	—	—	—									73,5	—	—
30	0,136	—	—	48,6	94,0									90,4	76,2	—
33	0,156	—	—	—	—									100,0	—	—
35	0,171	—	—	66,8	—										100	3,8
40	0,212	—	—	79,0	—											—
42	0,230	—	—	—	100,0											—
50	0,317	1,4	8,8	84,5												—

Änderung der Löslichkeit mit der Kampferkonzentration.

Zwischen den hochnitrierten und niedrignitrierten Nitrozellulosen gibt es merkwürdige Unterschiede in bezug auf den Lösungszustand.

Bei Nitrozellulosen von mehr als 10,8 Proz. N entspricht die Löslichkeit-Kampferkonzentrations-Kurve einer geraden Linie, die beinahe senkrecht zur Kampferachse steht; der anders verlaufende erste und letzte Teil der Kurve bedingt die S-förmige Gestalt. In diesen Gebieten spielt möglicherweise die Struktur und die Ungleichmäßigkeit der Nitrozellulose eine große Rolle. Im vorliegenden Gebiete existiert für eine Nitrozellulose mit bestimmtem Stickstoffgehalt eine bestimmte Kampferkonzentration, um Lösung der Nitrozellulose zu erreichen. Nitrozellulose von 13 Proz. Stickstoffgehalt hätte wohl auch dieselbe Kurve gegeben, wenn es möglich gewesen wäre, die Kampferkonzentration höher als 50Proz. zu nehmen.

Bei Nitrozellulosen von weniger als 10,5 Proz. N hat die Löslichkeit-Kampferkonzentrations-Kurve eine ganz andere Gestalt. Die Zunahme der Löslichkeit mit der Kampferkonzentration steigt sehr langsam an, besonders im Gebiet höherer Löslichkeit. Die Nitrozellulose von 8,30 Proz. N hätte wohl eine ähnliche Kurve gegeben, falls es möglich wäre, die Kampferkonzentration über 50 Proz. zu steigern.

Änderung der Löslichkeit mit dem Stickstoffgehalt.

Bei allen Kampferkonzentrationen gibt es immer ein Löslichkeitsmaximum bei Nitrozellulosen mit einem Stickstoffgehalt von 10,5 Proz. N. Sowohl mit Zunahme als auch mit Abnahme des Stickstoffgehaltes wird die Löslichkeit der Nitrozellulose bei einer bestimmten Kampferkonzentration erniedrigt.

Der Zusammenhang zwischen dem Stickstoffgehalt der Nitrozellulose und der geringsten Kampferkonzentration in der Kampfer-Alkohol-Lösung für eine bestimmte Löslichkeit.

Aus den Fig. 7 und 8 und der Tabelle VII (Fig. 9) ist der vorliegende Zusammenhang ersichtlich.

Bei Nitrozellulosen mit hohem Stickstoffgehalt spielt die NO_2-Gruppe eine große Rolle, sie reagiert mit der CO-Gruppe des Kampfers. Mit

Tabelle VII. Die geringste Kampfer-Konzentration für eine bestimmte Löslichkeit der Nitrozellulose von verschiedenen Stickstoffgehalten.

Stickstoffgehalt %	Mol NO_2 / Mol OH	Die geringste Kampfer-Konzentration (in Klammern Mol OH/Mol CO) für die Löslichkeit						
		0%	20%	40%	60%	80%	90%	100%
13,21	7,73	—	—	—	—	—	—	—
12,66	4,66	17,3 (15)	22 (10)	24 (9)	26,5 (9)	29 (8)	30 (7)	33 (6)
12,27	3,58	9,4 (26)	12,5 (21)	13,5 (18)	14 (18)	15 (16)	15 (16)	17 (15)
11,72	2,64	4,4 (70)	5 (68)	5,5 (60)	6 (50)	6,5 (46)	7 (42)	7,5 (39)
11,22	2,09	1,3 (200)	1,3 (200)	1,5 (185)	2,7 (115)	3 (100)	3 (100)	3,5 (86)
10,80	1,76	0,7 (415)	—	—	1,3 (200)	1,5 (185)	1,7 (175)	2 (150)
10,52	1,58	—	—	—	—	2,5 (180)	5 (60)	11 (24)
10,28	1,45	—	—	—	—	5 (60)	8,5 (33)	18 (14)
9,95	1,30	—	—	3 (100)	8 (36)	15 (17)	23 (10)	40 (5)
9,30	1,05	—	14,5 (17)	26 (19)	33 (5)	41 (5)	—	—
8,36	0,79	—	—	—	—	—	—	—
7,66	0,64	—	—	—	—	—	—	—

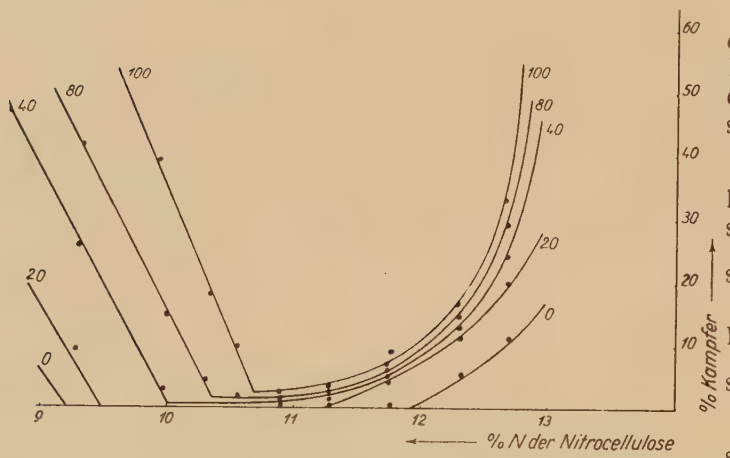


Fig. 9. Die geringste Kampferkonzentration in den Kampfer—Alkohol-Lösungen für eine bestimmte Löslichkeit in Abhängigkeit vom Stickstoffgehalt.

steigendem Stickstoffgehalte, d. h. bei mehr NO_2-Gruppen, sind mehr CO-Gruppen des Kampfers notwendig, um vollkommene Lösung zu bewirken. Auch bei Nitrozellulosen von niedrigem Stickstoffgehalt spielt die OH-Gruppe eine Rolle, die mit der CO-Gruppe von Kampfer in Wirkung tritt, indem mit abnehmendem Stickstoffgehalt, d. h. mit zunehmenden OH-Gruppen, mehr CO-Gruppen des Kampfers notwendig sind, um vollkommene Lösung zu bewirken. Diese Zusammenhänge werden noch deutlicher, wenn man Mol NO_2/Mol OH in der Nitrozellulose gegen Mol OH/Mol CO in der Lösung aufträgt (Fig. 10). Es läßt sich wenigstens im Gebiete höheren Stickstoffgehaltes nachstehende Gleichung aufstellen:

$$(x + a)\,(y + b) = k,$$

wo

$$x = \frac{\text{Mol } NO_2}{\text{Mol OH}},\quad y = \frac{\text{Mol OH}}{\text{Mol CO}},$$

a, b, k sind Konstanten, die man an Hand der Tabelle VIII für verschiedene Löslichkeiten ziemlich übereinstimmend berechnen kann.

Aus Vorangehendem ist ersichtlich, daß im Gebiete hoher Stickstoffgehalte ein hyperbolischer Zusammenhang zwischen $\frac{\text{Mol } NO_2}{\text{Mol OH}}$ der Nitrozellulose und $\frac{\text{Mol OH}}{\text{Mol CO}}$ der Lösung besteht.

Die Konstante $a = -1{,}56$ entspricht dem niedrigsten Stickstoffgehalt $N = 10{,}48$ Proz., wo diese Gleichung gilt, und die Konstante $b = 18$ drückt den Einfluß der Kohlenwasserstoffgruppe des Alkohols auf die Löslichkeit aus.

Tabelle VIII.

Proz. Löslichkeit	a	b	k
100	—1,48	18,5	127,1
90	—1,44	15,2	113,9
80	—1,42	16,9	124,5
60	—1,39	21,2	151,1
40	—1,84	9,4	86,7
20	—1,78	27,2	158,4
im Mittel	—1,56	18,1	127,0

$$a = -1{,}56,\quad b = 18{,}1,\quad k = 127{,}0,$$

$$\left(\frac{\text{Mol } NO_2}{\text{Mol OH}} - 1{,}56\right)\left(\frac{\text{Mol OH}}{\text{Mol CO}} + 18{,}1\right) = 127{,}0.$$

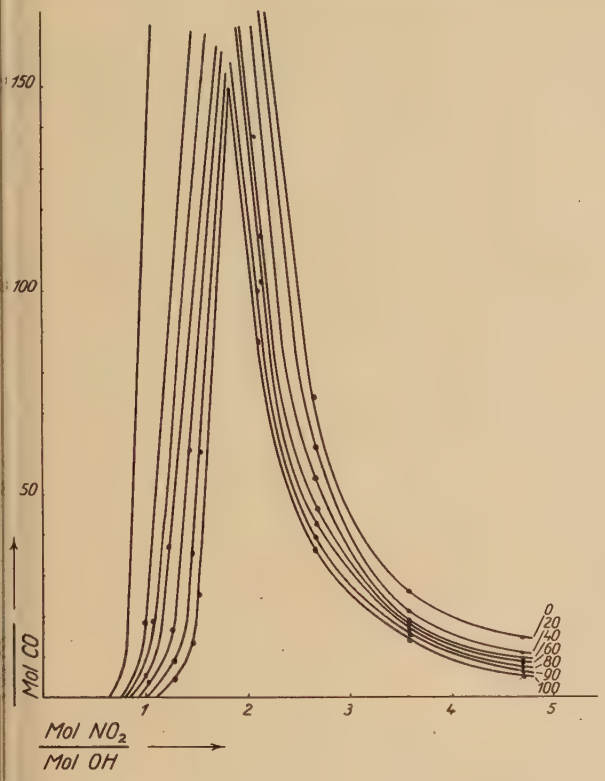


Fig. 10. Der Zusammenhang zwischen Mol NO_2: Mol OH und Mol OH: Mol CO für eine bestimmte Löslichkeit. Die Ziffern bedeuten die Löslichkeit.

VII. Die Löslichkeit der verschiedenen Nitrozellulosen in Äther-Alkohol-Lösungen. (Ein Beispiel der Löslichkeit der Nitrozellulose in einem Gemisch von zwei flüssigen polaren Verschnittmitteln.)

Die Bestimmungen der Löslichkeit sind in Tabelle IX (Fig. 11 und 12) wiedergegeben.

Im alkoholreichen Bereich.

Die Änderung der Löslichkeit durch den Ätherzusatz ist prinzipiell dieselbe wie die Änderung der Löslichkeit durch Kampferzusatz (siehe Fig. 7). Hier wirkt die —O— Gruppe der Äther mit der NO_2-Gruppe der Nitrozellulose im Gebiet hoher Stickstoffgehalte und mit der OH-Gruppe der Nitrozellulose im Gebiet niedriger Stickstoffgehalte. Die Menge des Äthers, der zum Alkohol zugesetzt werden muß, um vollkommene Lösung zu erzielen, ist viermal so groß wie die notwendige Menge Kampfer, d. h. die Lösekraft des Äthers ist $^1/_4$ der Lösekraft des Kampfers, wie auch aus Tabelle X ersichtlich ist. Dies dürfte damit zusammenhängen, daß die Polarität des Kampfers gleich 3,0, dagegen die Polarität des Äthers gleich 1,15 ist.

Für das Gebiet höherer Stickstoffgehalte gilt eine hyperbolische Beziehung zwischen $\frac{\text{Mol NO}_2}{\text{Mol OH}}$ der Nitrozellulose und $\frac{\text{Mol OH}}{\text{Mol —O—}}$ des Lösungs-

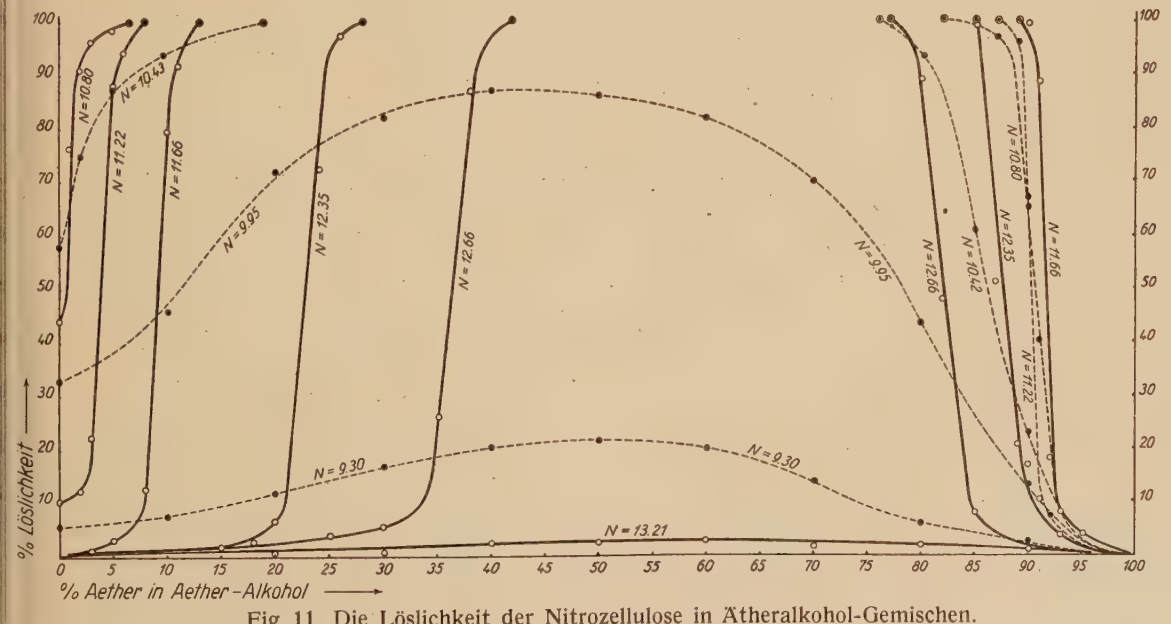


Fig. 11. Die Löslichkeit der Nitrozellulose in Ätheralkohol-Gemischen.

Tabelle IX. Die Löslichkeit der Nitrozellulose in einer Äther-Alkohol-Lösung.

% N der Nitrozellulose			8,36	9,30	9,95	10,42	10,80	11,22	11,66	11,72	12,35	12,66	12,72	13,21
	Mol NO_2/Mol OH		0,790	1,047	1,295	1,527	1,763	2,094	2,566	2,641	3,760	4,661	4,881	7,734
% Äther	Mol O / Mol OH	Mol OH / Mol O												
0	0	∞	0,6	5,5	32,8	58,0	44,0	10,1	—	1,5	—	—	0,6	0,6
1	0,007	152,094	—	—	—	—	76,5	—	—	—	—	—	—	—
2	0,013	64,409	—	—	—	74,8	91,0	12,2	—	—	—	—	—	—
3	0,020	49,674	—	—	—	—	96,2	22,2	1,2	—	—	—	—	—
5	0,034	29,190	—	—	—	87,2	98,4	88,0	3,2	—	—	—	—	—
6	0,042	24,069	—	—	—	—	100,0	94,0	—	—	—	—	—	—
8	0,057	17,667	—	—	—	—		100,0	12,6	—	—	—	—	—
10	0,072	13,827	0,5	7,7	46,1	94,0			79,5	71,0	—	—	2,2	1,2
11	0,081	12,430	—	—	—	—			91,9	—	—	—	—	—
15	0,112	8,706	—	—	—	—			100,0	100,0	2,5	—	—	—
18	0,143	7,000	—	—	—	—					3,0	—	—	—
20	0,163	6,135	0,8	12,1	72,0	100,0					6,8	—	3,3	0,5
23	0,194	5,143	—	—	—						54,1	—	—	—
24	0,206	4,865	—	—	—						72,2	—	—	—
25	0,217	4,609	—	—	—						—	4,2	—	—
26	0,229	4,373	—	—	—						97,2	—	—	—
28	0,253	3,951	—	—	—						100,0	—	—	—
30	0,279	3,585	1,3	16,9	82,0							5,8	28,0	0,8
35	0,351	2,853	—	—	—							26,0	—	—
37	0,382	2,616	—	—	—							58,3	—	—
38	0,399	2,507	—	—	—							86,8	—	—
40	0,434	2,304	1,0	20,1	87,0							100,0	97,0	2,4
50	0,651	1,530	1,2	21,3	86,0								100,0	2,5
60	0,976	1,024	1,5	20,0	81,9									2,8
70	1,519	0,658	0,8	13,6	70,0	100,0						100,0	100,0	1,7
80	2,604	0,384	0,8	6,0	43,4	93,3						89,0	86,0	2,0
82	2,965	0,337	—	—	—	—						48,0	—	—
85	3,689	0,271	—	—	—	60,9	100,0				100,0	8,0	—	—
87	4,356	0,230	—	—	—	—	96,9	100,0			51,0	—	—	—
89	5,267	0,190	—	—	—	—	—	96,0		100,0	20,5	—	—	—
90	5,858	0,171	0,6	2,5	13,5	23,0	65,1	67,0	100,0	98,0	16,8	—	6,0	1,0
91	6,581	0,152	—	—	—	—	40,3	—	88,8	—	10,2	—	—	—
92	7,486	0,134	—	—	—	—	25,3	7,4	18,0	—	—	—	—	—
93	8,648	0,116	—	—	—	—	—	—	8,0	—	3,9	—	—	—
95	12,367	0,081	—	—	3,0	3,4	2,5	1,5	4,0	5,0	—	—	—	—
100	∞	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Tabelle X. Vergleich des Kampfer-Einflusses auf Alkohol mit dem Äther-Einfluß auf Alkohol für eine Vollauflösung der Nitrozellulose.

% Stickstoffgehalt	Mol-Kampfer / Mol-Alkohol	Mol-Äther / Mol-Alkohol	Mol-Äther / Mol-Kampfer
12,66	0,155	0,53	3,4
12,35	—	0,26	4,0
12,27	0,065	—	
11,72	0,025	0,112	4,5
11,66	—	0,095	3,8
11,22	0,012	0,059	4,9
10,80	0,009	0,045	5,0
10,52	0,040	—	3,7
10,42	—	0,015	
10,28	0,06	—	—
9,95	0,23	—	—
		im Mittel	4,1

Tabelle XI. Die geringste Äther-Konzentration für eine bestimmte Löslichkeit der Nitrozellulose von verschiedenen Stickstoffgehalten im alkoholreichen Bereich.

Stickstoffgehalt %	Mol NO_2 / Mol OH	Äther-Konzentration (in Klammern Mol OH / Mol —O—) für die Löslichkeit 20 %	40 %	60 %	80 %	90 %	100 %
13,21	7,33	—	—	—	—	—	—
12,66	4,66	34,5 (3)	35,5 (3)	36,5 (3)	38 (2,5)	38,5 (2,5)	42 (1,9)
12,35	3,76	21,5 (3,5)	22,5 (5)	23 (5,1)	24 (4,9)	25 (4,6)	28 (3,9)
11,66	2,57	8,5 (16)	9 (15,5)	9,5 (15)	10 (13,8)	10,5 (13)	13 (11)
11,22	2,09	3 (50)	3,2 (47)	4 (37)	4,5 (33)	6 (24)	8 (17)
10,80	1,76	—	—	1 (152)	1,5 (120)	1,5 (120)	6,5 (22)
10,42	1,53	—	—	0,5 (200)	3 (49,6)	8 (17,5)	19 (6,6)
9,95	1,30	—	6 (24)	16 (10)	26 (4,4)	—	—

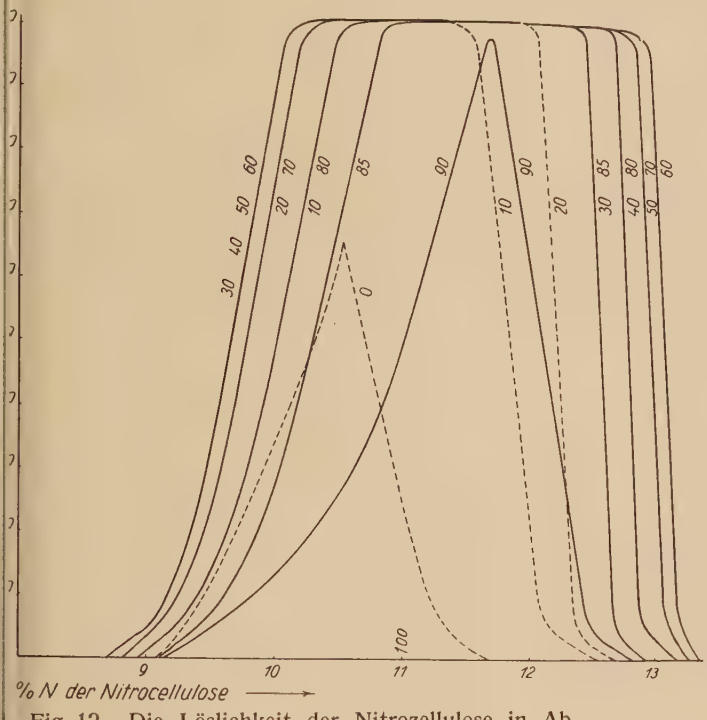


Fig. 12. Die Löslichkeit der Nitrozellulose in Abhängigkeit vom Stickstoffgehalt. Die Ziffern bedeuten die Ätherkonzentration in Äther—Alkohol-Gemischen.

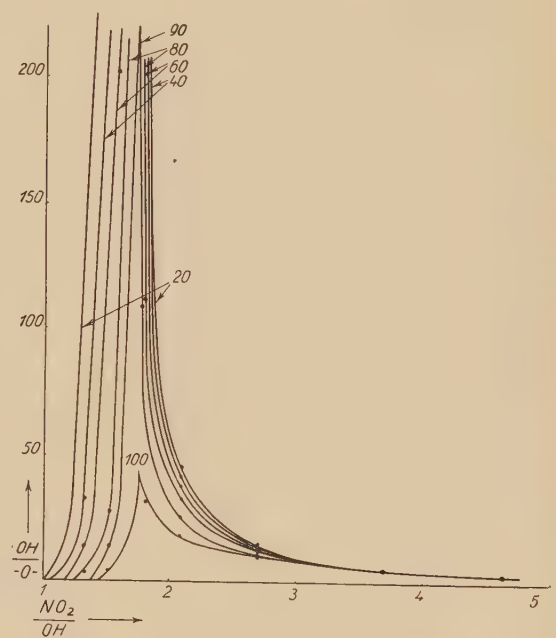


Fig. 13. Der Zusammenhang zwischen Mol NO_2:Mol OH und Mol OH:Mol —O— im alkoholarmen Bereich. Die Ziffern bedeuten die Löslichkeit.

mittels (Tabelle XI und XII, Fig. 13)

$$(x + a)(y + b) + k,$$

wo

$$x = \frac{\text{Mol } NO_2}{\text{Mol OH}}, \quad y = \frac{\text{Mol OH}}{\text{Mol —O—}},$$

a, b, k sind Konstanten.

$$a = -1{,}62, \quad b = 1{,}63, \quad k = 19{,}4,$$

a entspricht dem niedrigsten Stickstoffgehalt (10,59 Proz. N), wo diese Gleichung gilt, und b drückt den Einfluß des Kohlenwasserstoffgehaltes des Alkohols auf die Löslichkeit aus.

Tabelle XII.

Proz. Löslichkeit	a	b	k
100	—1,03	3,48	28,9
90	—1,68	0,60	13,0
80	—1,63	1,83	18,0
60	—1,65	2,30	23,2
40	—1,85	1,06	13,6
20	—1,90	0,51	19,6
im Mittel	—1,62	1,63	19,4

Im ätherreichen Bereich.

Der Verlauf der Löslichkeit-Alkoholkonzentrations-Kurve ähnelt der Kurve im alkohol-

Tabelle XIII. Vergleich des Äther-Einflusses auf Alkohol mit dem Alkohol-Einfluß auf Äther für eine Vollauflösung der Nitrozellulose.

% Stickstoffgehalt	$\frac{\text{Mol-Äther}}{\text{Mol-Alkohol}}$	$\frac{\text{Mol-Alkohol}}{\text{Mol-Äther}}$	$\frac{\text{Mol-Alkohol/Mol-Äther}}{\text{Mol-Äther/Mol-Alkohol}}$
12,66	0,53	0,46	0,9
12,35	0,26	0,27	1,0
11,66	0,095	0,19	2,0
11,22	0,059	0,23	3,9
10,80	0,045	0,335	7,4
10,42	0,015	0,490	32,5
9,95	∞	∞	∞

Tabelle XIV. Die größte Äther-Konzentration für eine bestimmte Löslichkeit der Nitrozellulose von verschiedenen Stickstoffgehalten im ätherreichen Bereich.

Stickstoffgehalt %	$\frac{\text{Mol } NO_2}{\text{Mol OH}}$	Die größte Äther-Konzentration (in Klammern $\frac{\text{Mol OH}}{\text{Mol O}}$) für die Löslichkeit 20 %	40 %	60 %	80 %	90 %	100 %
13,21	7,73	—	—	—	—	—	—
12,66	4,66	84 (0,290)	83 (0,315)	81,5 (0,350)	80,5 (0,375)	80 (0,385)	77 (0,460)
12,35	3,76	89 (0,190)	88 (0,210)	87 (0,230)	86 (0,250)	86 (0,250)	85 (0,270)
11,66	2,57	92,5 (0,125)	92 (0,135)	91,5 (0,140)	91 (0,150)	91 (0,150)	89 (0,190)
11,22	2,09	92 (0,135)	91,5 (0,140)	90,5 (0,160)	90 (0,170)	90 (0,170)	87 (0,230)
10,80	1,76	91 (0,150)	91 (0,150)	90 (0,170)	89 (0,190)	88,5 (0,200)	82 (0,335)
10,42	1,53	90,5 (0,160)	88 (0,210)	86 (0,250)	82,5 (0,325)	81,5 (0,350)	76 (0,490)
9,95	1,30	87 (0,230)	81 (0,360)	75 (0,530)	62 (0,940)	—	—

reichen Bereich. Die kleinen Abweichungen sind dadurch bedingt, daß die Nitrozellulose vollkommen unlöslich in Äther ist, und daß das Löslichkeitsmaximum nicht bei 10,5 Proz. N, sondern bei 11,5 Proz. N liegt. Der Einfluß von Äther im alkoholreichen Gebiete ist immer größer als der Einfluß von Alkohol im ätherreichen Gebiete, wie aus Tabelle XIII ersichtlich ist. Der Unterschied wird jedoch immer kleiner mit Anwachsen des Stickstoffgehaltes und über 12 Proz. N verschwindet der Unterschied, da die Nitrozellulose mit steigendem Stickstoffgehalt in Alkohol immer weniger löslich wird.

Der Unterschied zwischen Äther und Benzin als Verschnittmittel ist darin begründet, daß der Äther nicht wie das Benzin eine polare Gruppe hat, zudem vermindert der Äther bei Verkleinerung seiner Menge unter ein bestimmtes Maß die Löslichkeit der Nitrozellulose, was bei Anwendung von Benzin nicht der Fall ist.

Bei Nitrozellulosen von mehr als 11,22—11,66 Proz. N tritt die NO_2-Gruppe der Nitrozellulose mit der OH-Gruppe des Alkohols in Reaktion, bei Nitrozellulosen von weniger als 11,22—11,66 N reagiert hauptsächlich die OH-Gruppe der Nitrozellulose mit der OH-Gruppe des Alkohols.

Der Zusammenhang zwischen $\frac{\text{Mol } NO_2}{\text{Mol OH}}$ der Nitrozellulose und $\frac{\text{Mol OH}}{\text{Mol —O—}}$ des Lösungsmittels im stickstoffarmen Gebiete der Nitrozellulose entspricht auch im vorliegenden Fall einer hyperbolischen Beziehung (Tabelle XIV und XV, Fig. 14):

Tabelle XV.

Proz. Löslichkeit	a	b	k
100	—1,22	0,940	—1,150
90	—1,41	1,250	—1,910
80	—1,24	0,180	—0,215
60	—1,23	0,170	—0,393
40	—1,18	0,112	—0,233
20	—1,10	0,110	—0,217
im Mittel	—1,23	0,448	—0,686

$$(x + a)\,(y + b) = k,$$

wo

$$x = \frac{\text{Mol } NO_2}{\text{Mol OH}},\quad y = \frac{\text{Mol OH}}{\text{Mol —O—}},$$

a, b, k sind Konstanten

$$a = -1{,}23,\quad b = 0{,}448,\quad k = -0{,}686.$$

$a = -1{,}23$ ist der höchste Stickstoffgehalt (9,78 Proz. N) der Nitrozellulose, bei der die Löslichkeit anfängt. $b = 0{,}448$ entspricht dem Einfluß der Kohlenwasserstoffgruppe im Äther-Molekül.

Zusammenfassend gibt es im Fall von Äther-Alkohol für eine bestimmte Löslichkeit der Nitrozellulose zwei Konzentrationen, ein alkoholreiches und ein ätherreiches Gebiet. Die Nitrozellulose

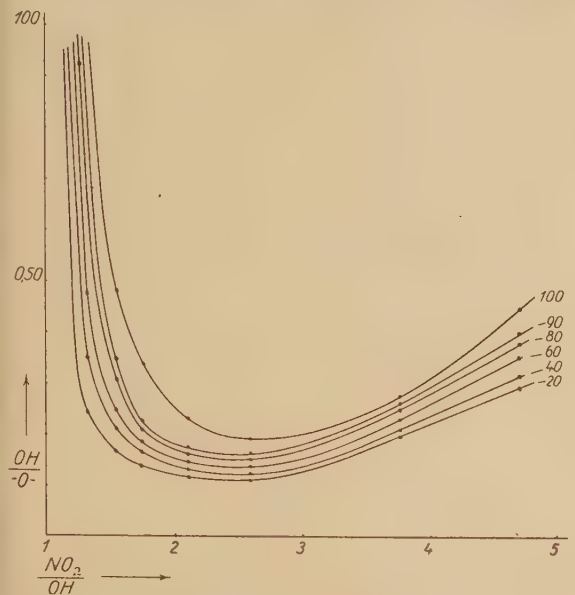


Fig. 14. Der Zusammenhang zwischen Mol NO_2: Mol OH und Mol OH: Mol —O— im alkoholreichen Bereich. Die Ziffern bedeuten die Löslichkeit.

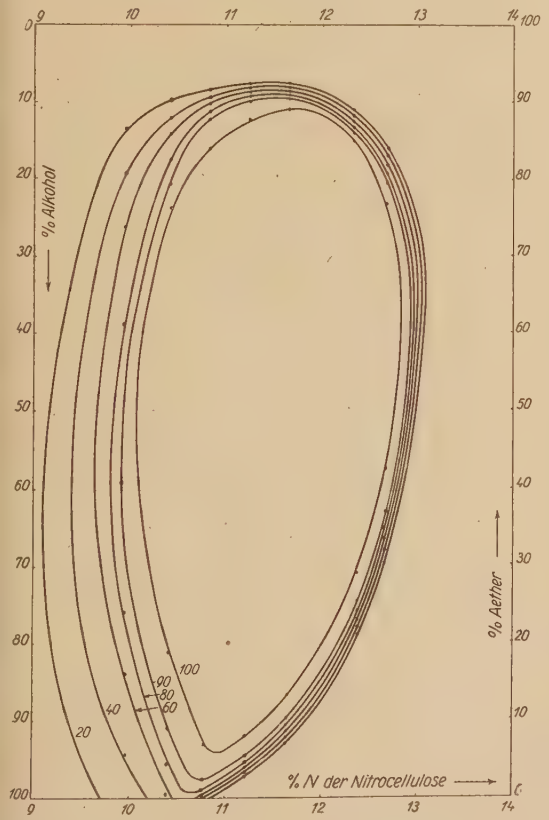


Fig. 15. Der Zusammenhang zwischen dem Stickstoffgehalt der Nitrozellulose und der Zusammensetzung der Alkohol—Äther-Gemische für eine bestimmte Löslichkeit. Die Ziffern bedeuten die Löslichkeit.

löst sich vollkommen zwischen diesen zwei Grenzkonzentrationen. Trägt man die Zusammensetzung des Lösungsmittels als Ordinate und den Stickstoffgehalt der Nitrozellulose als Abszisse auf und verbindet man die Punkte gleicher Löslichkeit, so erhält man die in Fig. 15 wiedergegebene Kurve.

VIII. Zusammenfassung.

Es wurden Nitrozellulosen von verschiedenem Stickstoffgehalt hergestellt und ihre Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen gemessen. Zwischen dem Stickstoffgehalt der Nitrozellulosen und der Zusammensetzung des Lösungsmittels besteht folgender Zusammenhang.

1. Die Löslichkeit der Nitrozellulose ist in erster Näherung unabhängig von ihrer Viskosität bzw. von ihrem Polymerisationsgrade, wenn der Polymerisationsgrad oberhalb von 100—150 liegt. Unterhalb dieser Grenze vergrößert sich die Löslichkeit mit der Erniedrigung der Viskosität. Diese Löslichkeitsänderung kann auch durch die Änderung des Verhältnisses der NO_2-Gruppen zu den OH-Gruppen, hervorgerufen durch die Hydrolyse im Nitrozellulose-Molekül, erklärt werden.

2. Bei Alkohol oder Essigsäure-Ester ist der Löslichkeitsbereich für die verschiedenen Stickstoffgehalte der Nitrozellulose im allgemeinen desto kleiner, je kleiner der Einfluß der OH-Gruppen gegen die Kohlenwasserstoff-Gruppen wird.

3. Bei der hochnitrierten Nitrozellulose beginnt die Auflösung auf einmal, wenn in den Lösungsmittelgemischen eine der Komponenten einen bestimmten Grenzwert überschreitet. Bei der niedernitrierten Nitrozellulose hängt die Löslichkeit stark von der Konzentration einer der Komponenten ab. Der Stickstoffgehalt an der Grenze dieser zwei Löslichkeitsgebiete entspricht 10,5—11,0 Proz. N beim Zusatz von Azeton zu Benzin, Kampfer zu Alkohol, Äther zu Alkohol und 11,5 Proz. N beim Zusatz von Alkohol zu Äther.

4. Bei den hochnitrierten Nitrozellulosen spielt ihre NO_2-Gruppe eine einflußreiche Rolle in bezug auf eine Komponente des Lösungsmittelgemisches beim Lösungsvorgang, bei den niedernitrierten Nitrozellulosen dagegen spielt ihre HO-Gruppe eine einflußreiche Rolle in bezug auf eine Komponente des Lösungsmittelgemisches.

a) Es besteht eine geradlinige Beziehung zwischen dem Stickstoffgehalt und der niedrigsten Azetonkonzentration im Azeton—Benzin-Gemisch für das Gebiet vollkommener Auflösung.

b) Es besteht eine hyperbolische Beziehung zwischen dem Stickstoffgehalt der Nitrozellulose und der niedrigsten Kampferkonzentration in Kampfer-Alkohol (oder der niedrigsten Ätherkonzentration in der Äther-Alkohol-Lösung) für das Gebiet vollkommener Auflösung der hochnitrierten Nitrozellulose.

$$\left(\frac{\text{Mol } NO_2}{\text{Mol OH}} + a\right) \cdot \left(\frac{\text{Mol OH}}{\text{Mol CO oder } -O-} + b\right) = k.$$

c) Es besteht ebenfalls eine hyperbolische Beziehung zwischen dem Stickstoffgehalt der Nitrozellulose und der höchsten Äther-Konzentration in der Äther-Alkohol-Lösung für das Gebiet vollkommener Auflösung der niedrignitrierten Nitrozellulose.

* * *

Herrn Dr. habil. M. Ulmann, Berlin-Dahlem, möchte ich an dieser Stelle für die freundlichen Ratschläge herzlichst danken.

Berichtigung.

Die unter Tabelle II der Kolloid-Z. **92**, S. 363 gebrachte Knitterfestigkeit und das Verhältnis der Querschnitte vor und nach dem Zerreißen (Proz.) gehört nicht zu Präparat 3 sondern zu Präparat 2.

Aus dem Institute of Scientific and Industrial Research of the Imperial University, Osaka (Japan).

Untersuchungen über die Umwandlung von Hydratzellulose in natürliche Zellulose, V.

Der Mechanismus der Umwandlung und die Stabilität von natürlicher Zellulose sowie Hydratzellulose.

Von T. Kubo (Sakaishi-Gokasho, Japan).

(Eingegangen am 22. Oktober 1940)

Es wurde kürzlich vom Verfasser röntgenographisch beobachtet, daß durch Erhitzungsbehandlung von Hydratzellulose bzw. davon abgeleiteten Verbindungen, wie Alkalizellulosen oder Diaminzellulosen, mit einigen polaren organischen Flüssigkeiten, wie Glykol und Glyzerin, bei höherer Temperatur eine Rückverwandlung von Hydratzellulose in natürliche Zellulose bewirkt wird.

In der vorliegenden Mitteilung soll über den Mechanismus der Wechselumwandlung zwischen Hydratzellulose und natürlicher Zellulose und die Stabilität von natürlicher Zellulose sowie Hydratzellulose bei verschiedenen Temperaturen berichtet werden.

Experimenteller Teil.

1. Versuche über den Einfluß der schnellen Kühlung (Abschreckung) auf den Umwandlungsgrad der behandelten Hydratzelluloseproben.

Es ist eine bekannte Tatsache, daß die meisten Metalle verschiedene, von den Temperaturen abhängige Kristallformen besitzen, die sich im Gitterbau völlig voneinander unterscheiden, und daß die bei höherer Temperatur beständige Kristallform des Metalles durch die Abschreckung bis zu dem Tieftemperaturzustand beibehalten werden kann.

Im Zusammenhang mit der Frage der Abschreckung der Metalle wurde der Einfluß der Abschreckung auf den Umwandlungsgrad der Hydratzelluloseprobe untersucht.

Verschiedene Kühlungsweisen wurden für die vorliegenden Versuche folgendermaßen ausgeführt:

1. Sehr langsame Kühlung (man braucht etwa 8 Stunden, um von 250° C bis zu Zimmertemperatur zu kühlen).
2. Luftkühlung (Zimmertemperatur).
3. Kühlung mit Wasser (0° C).
4. Kühlung mit festem Kohlendioxyd (etwa — 78° C).
5. Kühlung mit flüssiger Luft.

Sowohl bei der Erhitzungsbehandlung der gewöhnlichen Viskoseseide des Handels (120 denier) mit Glyzerin (250° C, 45 min) wie auch bei den Röntgenaufnahmen wurde die in der vorangehenden Mitteilung berichtete Methodik angewendet.

2. Röntgendiagramme von Hydratzellulose in polaren organischen Flüssigkeiten (Glyzerin) bei höheren Temperaturen.

In den vorangehenden Mitteilungen wurden die Röntgenaufnahmen der Umwandlungsprodukte, die nach Beendigung der Erhitzungsbehandlung in den polaren organischen Flüssigkeiten mit einer großen Menge destilliertem Wasser ausgewaschen und an der Luft getrocknet wurden, durchgeführt.

Um die kristalline Struktur von Hydratzellulose in dem Erhitzungszustand in den po-

laren organischen Flüssigkeiten deutlich zu machen und die Möglichkeit der Rückumwandlung von natürlicher Zellulose in Hydratzellulose bei der Kühlung des Umwandlungsproduktes zu bestätigen, war es notwendig, die Röntgenaufnahmen der Fasern im Erhitzungszustand mit Glyzerin in dem Keesom-Röhrchen durchzuführen. Für derartige Versuche wurde die neuangelegte Faserkamera (vgl. Fig. 1 und 2) benützt.

Ein Keesom-Röhrchen der üblichen Abmessung wird mit einem passenden Bündel von Hydratzellulose (Kunstseide) sowie mit Glyzerin beschickt und an ein weiteres Zuleitungsrohr angeschmolzen.

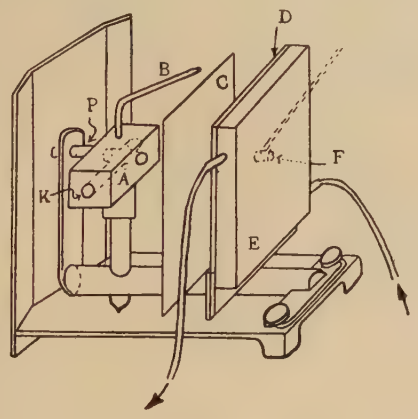


Fig. 1.
A: Elektrischer Heizungsofen F: Bleierne Kappe
B: Thermometer K: Offene Bohrungen
C: Wandschirm für das Keesom-
D: Kassette E: Kühler P: Blende [Röhrchen

In Fig. I, A: Elektrischer Heizungsofen für Keesom-Röhrchen (vgl. Fig. 2); B: Thermometer; G und G′: Ein- und Austrittfenster (offene Bohrungen) für die Röntgenstrahlen im Erhitzungsrohr. C: Schutzwandschirm gegen die Strahlungswärme des elektrischen Ofens; F: bleierne Kappe für die Entfernung der primären Röntgenstrahlen; diese wurde durch den Halter entfernt von der Kassette gehalten; D: ebener Röntgenfilm; E: Kühler für Kassette.

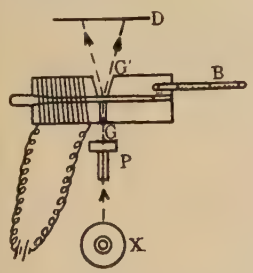


Fig. 2.
X: Röntgenrohr
P: Blende
G, G′: Ein- und Austrittfenster (offene Bohrungen) für Röntgenstrahlen
B: Thermometer
D: Kassette

In Fig. 2 ist der elektrische Ofen ausführlich dargestellt. Dieser elektrische Ofen besteht aus einem elektrischen Heizungsapparat und einem Aluminiumblock. Das Keesom-Röhrchen mit den Fasern und der Flüssigkeit wurde in dem Aluminiumblock erhitzt. Die Temperatur der Hydratzelluloseprobe und des Erhitzungsmediums (Flüssigkeit im Keesom-Röhrchen) wurde mittelbar aus der Temperatur des Aluminiumblocks, die auf dem Thermometer B angezeigt wurde, abgelesen. Es wurde darüber mit Hilfe eines Thermoelementes, dessen Lötstelle zum Faserbündel im Keesom-Röhrchen eingefügt wurde, vorausbestimmt, so daß die Temperatur des Aluminiumblocks genau mit der des Thermoelements übereinstimmt. Die Temperaturmessung wurde deswegen bei diesem Versuche mit Hilfe des Thermometers durchgeführt. Durch Regulieren der Heizung läßt sich jede gewünschte Temperatur einstellen und bei entsprechender Kontrolle mit beliebiger Genauigkeit stundenlang konstant halten.

Das Keesom-Röhrchen wurde vor dem Anfang der Röntgenaufnahme in dem Heizungsofen für eine halbe Stunde auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Für die Aufnahmen wurde eine Röntgenröhre mit Kupfer-Antikathode verwendet. Die Expositionszeit betrug bei 45 kV und 6 Milliampere 6—8 Stunden.

Versuchsergebnisse.

In Fig. 3, 4, 5, 6 und 7 sind die Röntgendiagramme der Umwandlungsprodukte, die sofort nach Beendigung der Erhitzungsbehandlung durch Anwendung der verschiedenen Kühlungsweise aufgenommen wurden, wiedergegeben. Die Intensität der Interferenzpunkte wurde der Einfachheit halber durch das Verhältnis der Höhe der maximalen Intensität zu der der Interferenz A_4 natürlicher Zellulose ausgedrückt, wobei die Grundschwärzung des Films zur Korrektion in Betracht gezogen wurde. Eine solche Intensität (I_r) ist also nur ein praktischer Maßstab für die relative Intensität. Die Intensitätsverteilung wurde an dem Äquator mit dem Mikrophotometer vermessen.

Die in Tabelle I angegebenen I_r-Werte der Interferenzen A_3 dürfen nicht als genaue Abmessungen angesehen werden, da sich die beiden Interferenzen A_3 und A_4 auf dem Fuß der Intensitätskurve einander überschneiden, und die gemessene Höhe der maximalen Intensität der Reflexe A_3 wird etwas höher als die wirkliche.

Wie aus Tabelle I ersichtlich ist, nimmt die Intensität der Interferenzen bei Hydratzellulose um so stärker ab, dagegen die der Interferenzen bei natürlicher Zellulose um so stärker zu, je größer die Kühlungsgeschwindigkeit ist.

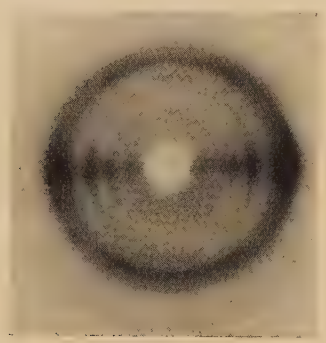


Fig. 3. Diagramm der durch sehr langsame Kühlung erhaltenen Probe.

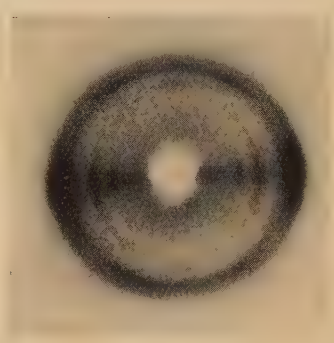


Fig. 4. Diagramm der durch Kühlung an der Luft erhaltenen Probe.

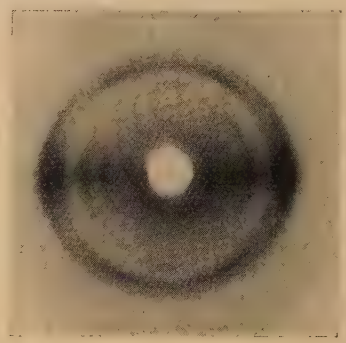


Fig. 5. Diagramm der durch Kühlung mit Wasser (0° C) erhaltenen Probe.

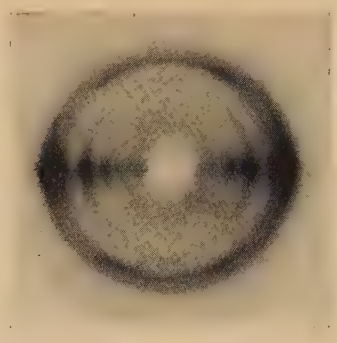


Fig. 6. Diagramm der durch Kühlung mit festem Kohlendioxyd erhaltenen Probe.

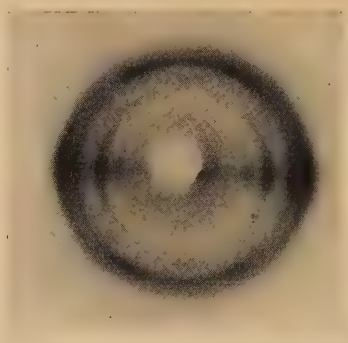


Fig. 7. Diagramm der durch Kühlung mit flüssiger Luft erhaltenen Probe.

Tabelle I.

Präparat Nr.	Kühlungsweise	Relative Intensität (I_r) Für Hydratzellulose A_0 (101)	A_3 (10$\bar{1}$)	Für natürliche Zellulose A_1 (101) / A_2 (10$\bar{1}$)	A_4 (002)
1	Sehr langsame Kühlung	0,12	(0,66)	0,34	1,00
2	Luftkühlung.	0,15	(0,63)	0,33	1,00
3	Kühlung mit Wasser	0,23	(0,61)	0,24	1,00
4	Kühlung mit festem Kohlendioxyd . .	0,17	(0,60)	0,38	1,00
5	Kühlung mit flüssiger Luft	0,16	(0,60)	0,41	1,00

Wenn sich auch die Kühlung des Umwandlungsproduktes nach der Erhitzungsbehandlung sehr rasch, wie die mit flüssiger Luft, vollzieht, sind die Interferenzen bei Hydratzellulose in dem Röntgendiagramme der Umwandlungsprodukte noch nicht vollständig verschwunden. Darum ist zu vermuten, daß infolge des der Hydratzelluloseprobe anhaftenden heißen Glyzerins die rasche Kühlung der Probe durch die Kühlungsmittel gestört wird und daher der Kühlungseffekt, der mittels der verschiedenen Kühlungsweise verursacht wird, nicht so ausgeprägt ist.

Wenn das der Fall ist, so ist bei der Hydratzelluloseprobe, die im Erhitzungszustand mit Glyzerin auf hohe Temperatur gebracht wird, noch eine weitere, eventuell sogar noch eine vollständige Umwandlung zu erwarten. Darüber wurden die Versuche mit der Heizungskamera für die Faseraufnahme durchgeführt.

In Fig. 8 ist das Röntgendiagramm, das mit der oben beschriebenen Versuchsanordnung bei 250° C während 7 Stunden erhalten wurde, wiedergegeben. Dabei nimmt die Intensität der Reflexe A_0 und A_3 bei Hydratzellulose ab und die der Reflexe A_1 und A_2 bei natürlicher Zellulose zu. Die gemessene Höhe der maximalen Intensität der Reflexe A_0 wird infolge des Schleiers etwas höher als die wirkliche.

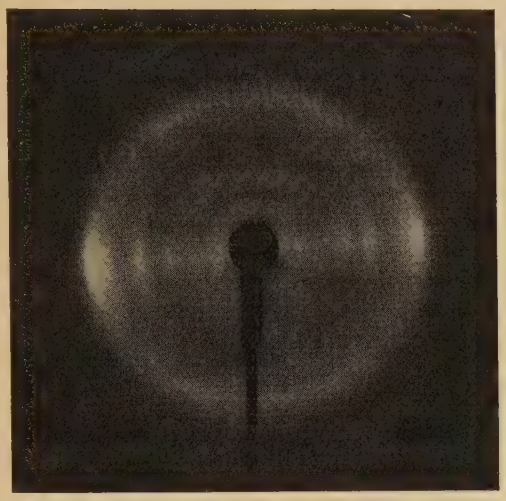


Fig. 8. Röntgendiagramm bei 250° C.

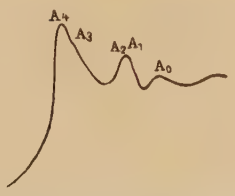


Fig. 8′. Intensitätsverteilungskurve längs des Äquators.

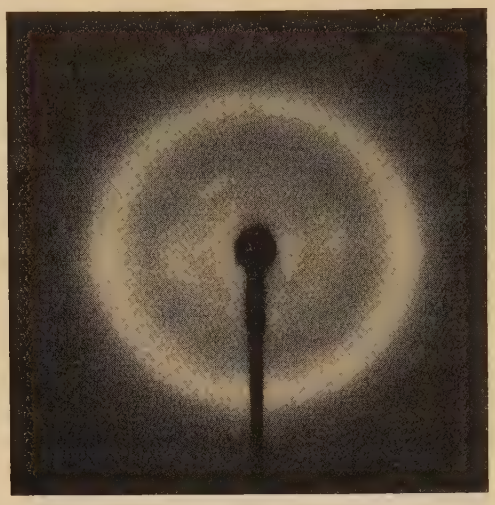


Fig. 10. Röntgendiagramm bei 100° C.

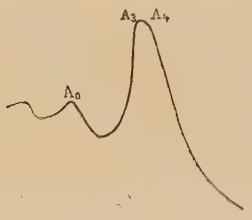


Fig. 10′.
Intensitätsverteilungskurve längs des Äquators.

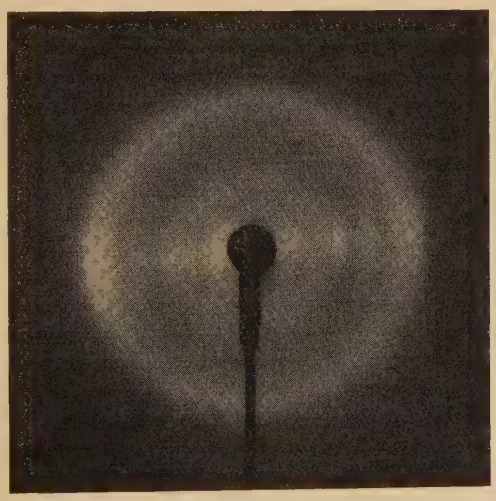


Fig. 9. Röntgendiagramm bei 200° C.

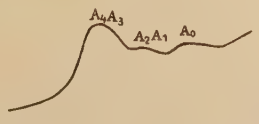


Fig. 9′. Intensitätsverteilungskurve längs des Äquators.

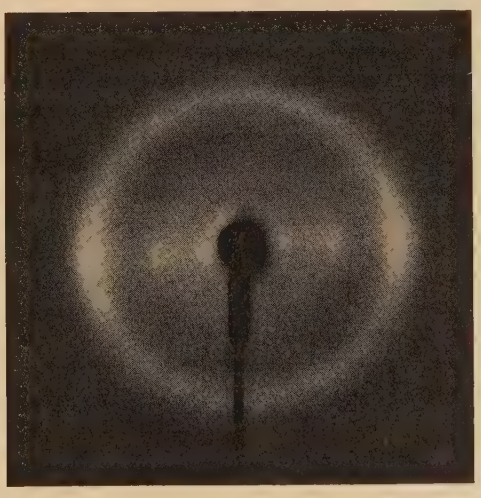


Fig. 11. Röntgendiagramm bei Zimmertemperatur.

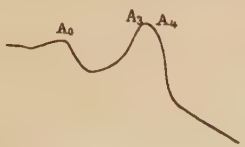


Fig. 11′.
Intensitätsverteilungskurve längs des Äquators.

In Fig. 9 und 10 sind die Röntgendiagramme der Systeme, die bei 200° und 100° C behandelt wurden, wiedergegeben. In Fig. 9 sind die Interferenzen der Hydratzellulose ebenso wie die der natürlichen Zellulose bemerkbar. In Fig. 10 treten die Interferenzen natürlicher Zellulose nicht auf; das Intensitätsverhältnis der zwei Interferenzen A_3 und A_4 verändert sich aber gegenüber dem der Hydratzellulose und die Interferenzen A_4 nehmen an Intensität zu. Dies spricht dafür, daß sich das Intensitätsverhältnis dieses Diagrammes denen der Interferenzen bei natürlicher Zellulose nähert.

In Fig. 11 ist das Röntgendiagramm der Hydratzellulose, die mit Glyzerin bei Zimmertemperatur behandelt wurde, dargestellt.

In Fig. 8′, 9′, 10′ und 11′ sind die mit Hilfe eines optischen Keils umgerechneten Intensitätskurven wiedergegeben, die längs des Äquators mit dem Mikrophotometer vermessen wurden.

Die in Tabelle II an den Scheitelpunkten der Intensitätskurven angegebenen Zahlen zeigen die relative Höhe der maximalen Intensität der Reflexe, wobei die der Interferenz A_4 als 1 angenommen wurde.

Tabelle II.

	Relative Intensität (I_r)			
	Für Hydratzellulose		Für natürliche Zellulose	
	A_0 (101)	A_3 (10$\bar{1}$)	$\begin{cases} A_1 (101) \\ A_2 (10\bar{1}) \end{cases}$	A_4 (002)
Natürliche Zellulose	—	—	0,36	1,00
Hydratzellulose	0,37	1,38	—	1,00
Probe für Luftkühlung	0,15	(0,63)	0,33	1,00
Aufnahme mit der Heizungskamera	0,11	(0,58)	0,43	1,00

Wie aus Tabelle II ersichtlich ist, gibt es keinen Unterschied des Umwandlungsgrades zwischen der nach der Erhitzungsbehandlung in der Luft gekühlten Probe und der auf höhere Temperatur mit Glyzerin erhitzten.

Diskussion.

Es ist eine bekannte Tatsache, daß bei vielen Metallen durch die „Abschreckung" die auf hoher Temperatur beständige Kristallstruktur bis zum Tieftemperaturzustand gehalten werden kann.

Wie aus Tabelle I ersichtlich ist, ist auch bei den Hydratzelluloseproben zwar der Abschrekkungseffekt deutlich zu sehen, dagegen ist der Unterschied zwischen dem Unwandlungsgrad der Proben nicht so deutlich für die einzelnen Kühlungsweisen.

Die Kühlungsgeschwindigkeit der Präparate in Tabelle I steigt also nach folgender Reihenfolge:

Nr. (1) < Nr. (2) < Nr. (3) < Nr. (4) < Nr. (5).

Auf Grund der Tatsache, daß trotz der Vergrößerung der Kühlungsgeschwindigkeit der Proben kein merkbarer Unterschied im Umwandlungsgrad von Hydratzellulose in natürliche Zellulose beobachtet wird, kann man vermuten, daß die umgekehrte Umwandlung von natürlicher Zellulose in Hydratzellulose auf dem Wege der Kühlung kaum in Erscheinung tritt.

Für die oben erwähnte Anschauung wurde ferner von den Röntgenaufnahmen im Erhitzungszustand mit Glyzerin bei höherer Temperatur eine weitere Stütze geliefert. Denn der Umwandlungsgrad der Hydratzelluloseprobe, die sich im Erhitzungszustand mit Glyzerin bei 250° C befindet, ist einigermaßen gut und befriedigend, wie auch aus Tabelle II ersichtlich ist, ebenso wie der Hydratzelluloseprobe, die nach Beendigung der Erhitzungsbehandlung im Verlauf von mehreren Stunden von 250° C bis zu Zimmertemperatur gekühlt wurde. Jedenfalls ist der Unterschied des Umwandlungsgrades zwischen den oben gegebenen beiden Proben nur gering. Daraus geht hervor, daß die umgekehrte Umwandlung von natürlicher Zellulose in Hydratzellulose auf dem Wege der Kühlung fast nicht bewirkt wird.

Dieses Versuchsergebnis hat es sehr wahrscheinlich gemacht, daß, wenn sich die Umwandlung des Kristallgitters von Hydratzellulose in das von natürlicher Zellulose bei den hohen Temperaturen einmal vollzieht, das Kristallgitter der letzteren noch nach der Kühlung der Fasern ziemlich beständig erhalten bleibt. Wenn die Umwandlung von Hydratzellulose in natürliche Zellulose durch die Erhitzung auf ziemlich hohe Temperatur mit Glyzerin einmal bewirkt worden ist, so kann die Umwandlung des Kristallgitters von natürlicher Zellulose in das andere durch stundenlange Kühlungsbehandlung mit Kühlmitteln wie festes Kohlendioxyd oder flüssige Luft nicht mehr erreicht werden. Wenn jedoch Hydratzellulose, insbesondere einige Molekülver-

bindungen der Hydratzellulose, in polaren Flüssigkeiten erhitzt wird, die auf Hydratzellulose stark solvatisierend wirken, geht wohl dabei, wie in der vorangehenden Mitteilung erwähnt wurde, das Kristallgitter in einen unstabilen Zustand über. Damit vermindert sich dementsprechend seine kristallographische Symmetrie, da das Gittergefüge in stark solvatisiertem Zustande auf eine immerhin so hohe Temperatur erhitzt wird, daß sie zur Auflockerung des Gittergefüges genügt.

Bei dem ziemlich komplexen Kristallgitter von natürlicher Zellulose bzw. Hydratzellulose ist ihre Stabilität aus der Gitterenergie schwer zu vermuten. Aber auf Grund der oben erwähnten Tatsache und der anderen Versuchsergebnisse in bezug auf die intramizellare Umwandlung scheint sich im qualitativen Sinne die folgende Vermutung aufstellen zu lassen.

Auf Grund der Tatsache, daß durch die Erhitzung auf hohe Temperatur in stark solvatisiertem Zustande das Gittergefüge der Hydratzellulose zuerst unbeständig wird und dann in eine bei höherer Temperatur noch stabilere Anordnung, also die Anordnung von nativer Zellulose, übergeht, läßt sich vermuten, daß die Stabilität des Kristallgitters der Hydratzellulose mit steigender Temperatur vermindert und bei einer gewissen Temperatur eine andere bei dieser Temperatur noch stabile Kristallform gebildet wird (Fig. 12, Kurve A).

Daraus, daß das Kristallgitter der nativen Zellulose noch nach der Kühlung der Fasern beständig erhalten bleibt, wenn einmal die Rückwandlung von nativer Zellulose in Hydratzellulose bei höherer Temperatur vollendet wird, läßt sich als sehr wahrscheinlich annehmen, daß die Stabilität des Gitters natürlicher Zellulose gegen die Temperatur ohne wesentlichen Unterschied bestehen bleibt (Fig. 12, Kurve B).

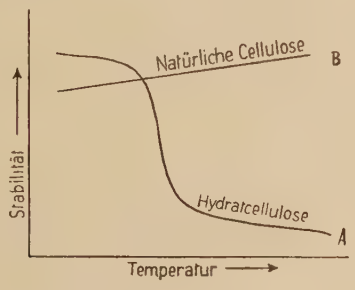


Fig. 12

Dies würde nicht dafür sprechen, daß die Stabilität der natürlichen Zellulose größer als die der Hydratzellulose bei Zimmertemperatur ist. Es läßt sich vermuten, daß dies auf der Untätigkeit der thermischen Bewegung der Makromoleküle der hochmolekularen Verbindungen sowie auf dem großen Widerstand bei der Umwandlung des Makromolekülgitters beruht.

Aus dem nahezu konstanten Unterschied in den Reaktionswärmen bei der Alkalieinwirkung auf Zellulose und auf Hydratzellulose (merzerisierte Zellulose) bei höheren Konzentrationen hat Okamura (Naturwiss. **21**, 393, 1933) schon früher geschlossen, daß die Wärmetönung der polymorphen Umwandlung: native Ramie → merzerisierte Ramie bei der Versuchstemperatur (25° C) zwischen 1 und 2 Cal je g liegen dürfte und die etwas energieärmere Form der Hydratzellulose sein müßte. Auch eine letztere Untersuchung von K. Kanamaru und T. Takada (Z. physik. Chem. **184**, 179, 1939) zeigt, daß das ζ-Potential von natürlicher Zellulose, die von Hydratzellulose durch die Erhitzungsbehandlung im Glyzerin auf höhere Temperatur umgewandelt wurde, gleich nach dem Eintauchen in Wasser höher als das von Hydratzellulose, also der unbehandelten Probe, liegt. Sodann gibt es die bekannte Tatsache, daß man bei der Regenerierung der meisten Zellulosederivate die gleiche Hydratzellulose erhält, und daß der Temperaturkoeffizient der Merzerisierung negativ ist. Die oben erwähnten Tatsachen würden dafür sprechen, daß die Anordnung der Hydratzellulose eine etwas größere Stabilität als die native Anordnung besitzt.

Es liegt deswegen die Vermutung sehr nahe, daß die Stabilität-Temperaturkurve von natürlicher Zellulose die von Hydratzellulose bei einer bestimmten Temperatur schneidet und daß sie bei niederem Temperaturbereich unterhalb der Kurve von Hydratzellulose liegt. Auf Grund der Tatsache, daß Glas wegen des großen Widerstandes gegen die Molekularanordnung, die auf auffallend großer Viskosität bei Zimmertemperatur beruht, in dem amorphen Zustand, d. h. dem energiereicheren Zustand sehr viele Stunden vorhanden bleiben kann, läßt sich vermuten, daß sich auch das Gitter der natürlichen Zellulose infolgedessen in einem ähnlichen Zustand befindet wie das Glas bei niederer Temperatur.

Daraus ist zu vermuten, daß die Stabilität der natürlichen Zellulose bei hoher Temperatur größer ist als die der Hydratzellulose, während dieses Verhältnis bei niederer Temperatur umgekehrt wird.

In Fig. 13 ist eine Potentialkurve für natürliche Zellulose sowie Hydratzellulose schematisch dargestellt. Wie aus Fig. 13 ersichtlich ist, liegt das Existenzgebiet natürlicher Zellulose, also der etwas energiereicheren Form, höher als das der

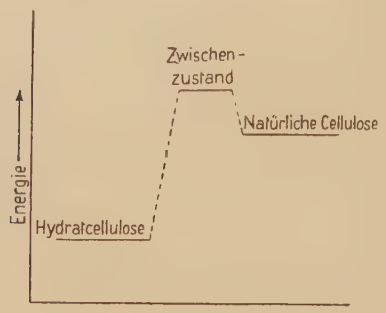


Fig. 13

Hydratzellulose, also der energieärmeren Form. Es gibt auch eine Potentialbarriere zwischen den obenerwähnten beiden Energiegebieten. Die Umwandlung von einer Form in eine andere muß durch die Entstehung eines energiereicheren Zustandes einer Form erleichtert werden, in dem die größere Energie als die Potentialbarriere erhältlich ist.

Die Umwandlung von natürlicher Zellulose in Hydratzellulose wurde bisher durch verschiedene Methoden ausgeführt. Die eine der Methoden ist die Regenerierung von Zelluloseestern und Zelluloseäthern, die durch die Veresterung und die Verätherung von natürlicher Zellulose erreicht wurde. Aus dem Vergleich der Verbrennungswärme von Zellulose sowie Hydratzellulose mit der von Zelluloseester sowie Zelluloseäther ist es möglich, die Verbrennungswärme dieser Derivate zu berechnen, und daraus den Schluß auf den Energieinhalt der Bindung zwischen der Zellulose und dem eingeführten Molekül zu ziehen. Nach dem E. Heisenberg'schen Versuche (Zell. Chem. **12**, 159, 1931) sind die Verbrennungswärmen dieser Derivate wie folgt wiedergegeben.

	cal g^{-1}
a) Ramie	4193 ± 5
b) Aus der Ramiefaser hergestelltes Triazetat	4545 ± 3
c) Aus der Ramiefaser hergestelltes Trikapronat	6811 ± 6
d) Aus der Ramiefaser hergestelltes Trilaurat	8250 ± 6
e) Aus der Ramiefaser hergestelltes Halbazetat	4222 ± 9
f) Mit geringer Spannung versponnene Viskoseseide	4207 ± 3
g) Stark gestreckt versponnene Viskoseseide aus derselben Spinnlösung wie f)	4232 ± 3
h) Linters	4159 ± 3

Wie aus dieser Tabelle ersichtlich ist, sind die Verbrennungswärmen, d. h. die Potentialenergien dieser Derivate größer als die der Zellulose. Diese Derivate können folglich die Potentialbarriere leicht überspringen. Erleiden solche Derivate eine Zersetzung, so resultiert die Hydratzellulose.

Die Umwandlung von natürlicher Zellulose in Hydratzellulose wird übrigens durch die Einwirkung von Quellungsmitteln, wie Säuren, Alkalien, bewirkt. Natürliche Zellulose bildet mit diesen Quellungsmitteln Molekülverbindungen wie Alkalizellulosen, Knechtverbindungen, Perchlorsäurezellulose und Kupferaminzellulose usw. Es liegt auch die Vermutung sehr nahe, daß diese Molekülverbindungen energiereicher und daher unbeständiger sind, so daß der Sprung über die Potentialbarriere und die Umwandlung in Hydratzellulose auch bei der Zersetzung von Molekülverbindungen ebenfalls leicht eintritt.

In Anbetracht dessen, daß das Gitter von Hydratzellulose, bei der unmittelbaren Umwandlung von Hydratzellulose in natürliche Zellulose, vorübergehend einmal aufgelockert wird, ist, wie in den vorangehenden Mitteilungen erwähnt wurde, zu vermuten, daß das Gitter dabei sehr reaktionsfähig wird und so der Energieinhalt des Gitters ziemlich groß sein muß. Wenn man also das Gitter von Hydratzellulose in diesem Zustande auf hohe Temperatur erhitzt, tritt vermutlich die Umwandlung von Hydratzellulose in natürliche Zellulose über die Potentialbarriere ein. Die Tatsache, daß die intramizellare Umordnung, d. h. also die Umwandlung von Hydratzellulose in native Zellulose, um so leichter und vollständiger bewirkt wird, je stärker das Gittergefüge aufgelockert ist, scheint für die oben erwähnte Anschauung eine weitere Stütze zu liefern.

Wie aus dem Heisenberg'schen Versuche ersichtlich ist, ist die gestreckt versponnene Viskosekunstseide (4232 cal g^{-1}) um 25 cal g^{-1} energiereicher als die mit geringerer Spannung versponnene (4207 ± 3 cal g^{-1}).

Daraus könnte man erwarten, daß die gestreckt versponnene Viskosekunstseide im Vergleich mit der mit geringerer Spannung versponnenen leichter über die Potentialbarriere spränge, so daß die Umwandlung von Hydratzellulose in natürliche Zellulose leichter und vollständiger bei der letzteren bewirkt wird. Das war aber in der Tat nicht der Fall, wie in der vorangehenden Mitteilung gezeigt wurde. In diesem Falle läßt sich also vermuten, daß der Solvatationsgrad des Gittergefüges, der bei der

mit geringerer Spannung versponnenen Kunstseide stärker ist, ein wichtigerer Faktor als die Größe des Energieinhaltes ist.

Auf diese Weise kann man vielleicht eine Erklärung auch dafür liefern, daß die Umwandlung von Hydratzellulose in natürliche Zellulose auf dem Umwege über Diaminzellulose sowie Alkalizellulose, deren Energieinhalt sowie Solvatationsgrad größer zu sein scheint, als Zwischensubstanzen viel leichter und vollständiger als auf direktem Wege bewirkt werden konnte.

Zusammenfassung.

1. Bei der Umwandlung von Hydratzellulose in natürliche Zellulose durch Erhitzungsbehandlung im Glyzerin wurde nur ein geringer Einfluß der Abschreckung der erhitzten Probe auf den Umwandlungsgrad der Probe beobachtet.

2. Das Röntgendiagramm der Hydratzelluloseprobe, die sich im Erhitzungszustand mit Glyzerin befindet, gibt keinen deutlichen Unterschied im Umwandlungsgrad gegenüber dem der Probe, die sofort nach der Beendigung der Erhitzungsbehandlung mit Glyzerin an der Luft gekühlt wurde.

3. Auf Grund der bei der vorliegenden Arbeit gefundenen Tatsachen und in Erwägung des thermochemischen sowie des elektrokinetischen Verhaltens nativer Zellulose sowie von Hydratzellulose wurde der Umwandlungsmechanismus diskutiert und die Frage der Stabilität der beiden Anordnungen behandelt.

* * *

Dem Leiter des Faserforschungsinstitutes an der Kaiserlichen Universität Osaka, Herrn Dr. Y. Go, bin ich für sein Interesse und die stete Förderung bei dieser Arbeit, Herrn Prof. Dr. K. Kanamaru an der Technischen Hochschule zu Tokio für seine sachkundige Kritik und seine vielseitigen Ratschläge, besonders aber auch für seine Unterstützung bei der Abfassung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

Gleichfalls gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. I. Nitta für das entgegengebrachte fördernde Interesse.

Referate.

I. Grenzschichtforschung

(Physik und Chemie der Grenzschichten, Kapillarität, Adsorption, heterogene Katalyse usw).

Berger, H.-Hamburg-Wandsbek, **Brand- und Explosionsgefahren der Leichtmetalle.** (Metallwirtsch. **19**, 404, 1940.)

Der Schleifstaub bleibt in der Luft lange schwebend, wodurch die Brand- und Zündschlaggefahr erhöht wird. Aus Staub von Mg-Legierungen entwickelt sich in Berührung mit Wasserdampf Wasserstoff. R. E. Lg.

Bosworth, R. C. L.-Killara, Australien, **Die Adsorption von Essigsäure durch Quecksilber.** (Trans. Faraday Soc. **35**, 1349, 1939.)

Bei der Blasendruckmethode setzt Essigsäuredampf die Oberflächenspannung und den Temperaturkoeffizienten derselben herab. Die Anzahl der an der Hg-Oberfläche adsorbierten Säuremoleküle nimmt mit steigender Temperatur ab, so daß Adsorptionswärme frei wird. R. E. Lg.

Bosworth, R. C. L.-Killara, Australien, **Eine Bemerkung über die Wirkung von Kohlendioxyd auf die Oberflächenspannung von Quecksilber.** (Trans. Faraday Soc. **35**, 1353, 1939.)

Bei der Blasendruckprüfung wurden der Luft verschiedene Mengen CO_2 zugesetzt. Bei 3 Proz. CO_2 war die Oberflächenspannung um 8 Proz. niedriger als bei reiner Luft. Sie stieg wieder bei höherer CO_2-Konzentration. Es wird angenommen, daß an der Hg-Oberfläche eine verhältnismäßig dicke Adsorptionsschicht vorhanden ist, die einen Überschuß an O- und N-Molekülen über die vorhandenen CO_2-Moleküle besitzt. R. E. Lg.

II. Film- und Fadenforschung

(einschl. lamellar- und fibrillardisperser Systeme.)

Tichwinsky, L. M.-East Pittsburgh, Pa., **Trocken- und Grenzreibung.** (Steel **104**, 46, 1939.)

Beziehung zwischen Trockenreibung zweier Metallflächen und Oberflächenhärte ist nicht vorhanden. Die Materialveränderungen, welche durch das Reiben veranlaßt werden, erstrecken sich bis zu einer gewissen Tiefe. Von Grenzreibung wird gesprochen, wenn sich zwischen den festen Schichten eine mehrere Moleküle dicke Flüssigkeitsschicht befindet. Bei Schmiermitteln wenden sich die aktiven Gruppen der Moleküle den Metallflächen zu. Die Grenzreibung erfolgt dort, wo die weniger aktiven Gruppen zusammenstoßen. Zwischen Schmiermitteln einerseits, Stahl und Bronze anderseits herrscht große Adhäsion. R. E. Lg.

Campbell, W. E., und U. B. Thomas, **Die elektrolytische Reduktion als Untersuchungsverfahren für Filme auf Metalloberflächen.** (Trans. electrochem. Soc. **76**, Preprint **25**, 1939.)

Bei vollkommenem Ausschluß des O_2 und bei Verwendung von nur 0,1 m KCl (mit seinem geringeren Lösevermögen auf CuO) kann man auch noch monomolekulare Schichten von CuO auf Cu messen. — Auf frisch reduziertem Cu durch 30 Minuten lange Berührung mit Luft entstehende CuO-Schichten sind 1—2 mμ dick. R. E. Lg.

Appleyard, E. T. G., und J. R. Bristow, **Die elektrische Leitfähigkeit dünner Quecksilberschichten.** (Proc. Roy. Soc. London, Ser. 1 **172**, 530, 1939.)

Im Hochvakuum wurde Hg-Dampf auf Flächen kondensiert, die zwischen 90 und 20° absol. gekühlt

waren. Die anfängliche Trennung der Hg-Teilchen bedingt sehr geringe Leitfähigkeit. Bei Erreichung von 50 mμ Dicke nimmt die Leitfähigkeit plötzlich stark zu, weil die Hg-Teilchen in Berührung kommen. R. E. Lg.

de Wael, J., und E. Havinga-Utrecht, **Untersuchung von monomolekularen Schichten mittels Elektronenstrahlung, II.** (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **59**, 770, 1940.)

Die auf Nitrozellulose-, Au- oder Pt-Oberflächen hergestellten monomolekularen Schichten der Ba-Salze höherer Fettsäuren zeigen die C-Ketten in hexagonaler Anordnung senkrecht auf der Unterlage. Sie befinden sich in starker Wärmebewegung. (Zum Teil infolge der Bestrahlung?) Bei Verbindungen mit größeren hydrophilen Gruppen scheint keine Orientierung vorhanden zu sein. R. E. Lg.

Elöd, E., H. Novotny und H. Zahn-Karlsruhe, **Über Reaktionen der Wollfaser und deren Veränderungen im Feinbau.** (Melliand Textilber. **21**, 385, 1940.)

Ein Teil des in der Wollfaser vorhandenen S verbindet sich, wie es Speakman festgestellt hatte, im Laufe von Wochen mit Hg unter HgS-Bildung. Auch mit kolloidem Ag tritt eine Umsetzung ein. Da der röntgenographische Feinbau der Faser hierbei nicht verändert wird, muß die Annahme bevorzugt werden, daß nur der an den Mizellrändern oder Fransen enthaltene S, nicht derjenige der SS-Brücken an der Umsetzung beteiligt ist. R. E. Lg.

Jensen, E.-Oslo, Chem. Inst., **Über die Bildung des natürlichen Drahtsilbers.** (Z. angew. Mineral. **3**, 1, 1940.)

Die aus Laboratoriumsversuchen bekannte Bildung von Haarsilber aus Ag_2S bei Temperaturen über 180° C kommt für das natürliche Vorkommen nicht in Betracht, da dieses unter 100° C entstand. Bei dieser niedrigeren Temperatur ist die Bildung bei Gegenwart von Sb-Verbindungen möglich, welche die Löslichkeit des Ag_2S (unter Bildung des rhombischen Ag_2S, Akanthit) erhöhen. So wirken Antimonat, Antimonit und Kaliumantimonyltartrat. Bei gleichzeitiger reduzierender Wirkung tritt Haarsilber aus der Oberfläche des Akanthits aus. R. E. Lg.

III. Kolloidforschung.

Schmid, G.-Stuttgart, Physik.-chem. Lab., **Zerreiben von Makromolekülen. Versuch einer Erklärung der depolymerisierenden Wirkung von Ultraschallwellen.** (Physik. Z. **41**, 326, 1940.)

Lösungen, in denen sich lange Moleküle bereits gegenseitig hindern, in denen sich aber noch kein einheitliches Gel bildet, hat Staudinger als „Gel-Lösungen" bezeichnet. In diesen ist anzunehmen, daß verschiedene Stellen verschieden starke Schallschwingungen aufnehmen. Beim Schwingen des freien Lösungsmittels durch das „Netz" der starreren Makromoleküle können solche Reibungen entstehen, daß durch Ultraschall chemische Bindungen zerrissen werden. R. E. Lg.

Belton, J. W.-Leeds, Physic.-chem. Dep., **Die Wirkung von Salzen auf die Oberflächenspannung von Gelatinelösungen.** (Trans. Faraday Soc. **35**, 1312, 1939.)

Vergleichbar sind nur Zahlen, die nach dem gleichen Verfahren gewonnen wurden. Hier wird der Blasendruck verwandt, der immer neue Oberfläche liefert. Zugesetzte Salze wirken dadurch, daß sie Wasser der Oberfläche entziehen und so dort den Gelatinegehalt erhöhen. R. E. Lg.

IV. Methoden, Apparate und Analyse.

Bergmann, M., und W. H. Stein, **Naphthalin-β-Sulfonsäure als ein Reagens auf Aminosäuren.** (J. biol. Chemistry **129**, 609, 1939.)

Mit Leuzin, Phenylalanin, Histidin, Arginin, Tryptophan und Zystein entstehen wenig lösliche Verbindungen. R. E. Lg.

Demann, W., und H. R. Asbach-Essen, Ruhr, **Chemische Wirkung des Ultraschalls.** (Techn. Mitt. Krupp **3**, 12, 1940.)

Ultraschall kann Polymerisationen oder Kondensationen, also Dispersitätsverminderungen, wesentlich beschleunigen. Das gestattet, bei Verminderung von Druck, Temperatur oder Katalysatorwirksamkeit gleiche Ausbeute zu erhalten und dabei Nebenreaktionen zurückzudrängen oder ganz auszuschalten. Der Ultraschall wirkt wie ein physikalischer Katalysator, der nicht die grundsätzliche Richtung der Reaktion beeinflußt. Deshalb ist eine Depolymerisation nicht zu erwarten.

Bei Untersuchungen über die Polymerisation des Azetaldehyds wurde die Frequenz des Ultraschalls während des Ablaufs der Reaktion in Abhängigkeit von den jeweils wechselnden Veränderungen der Konzentration des Ausgangsstoffs und der Reaktionsprodukte verändert. Das brachte eine erhebliche Steigerung der Ausbeute des erwünschten Endprodukts, ohne daß es notwendig war, die Reaktion in verschiedene Stufen aufzuteilen, bei denen jeweils mit anderen stofflichen Kontaktkörpern hätte gearbeitet werden müssen. R. E. Lg.

V. Mineralogie und Agrikulturchemie.

Lambrecht, H., **Interstellare Verfärbung der interstellaren Materie außerhalb von Dunkelwolken.** (Naturwiss. **28**, 598, 1940.)

Die von mehreren Forschern als durch kolloidverteilte Materie bedingte Lichtabsorption im Kosmos ist nicht etwa gleichmäßig, sondern diese Materie hat die Neigung, sich zu Wolken zusammenzufinden. R. E. Lg.

Jayaraman, N.-Bangalore, Inst. of Sci., **Die Ursache der Farbe der blauen Quarze der Charnokite von Südindien.** (Proc. Indian Acad. Sci., Ser. A **9**, 265, 1939.)

Wahrscheinlich ist das Färbende eine kolloide TiO_2 enthaltende Verbindung, die sich in diesen Quarzen reichlich neben Rutilnädelchen befindet. R. E. Lg.

Perutz, M. F.-Cambridge, Engl., **Mechanismus des Gletscherflusses.** (Proc. physic. Soc. **52**, 132, 1940.)

In der oberflächlichen Firnschicht erfolgt die Bewegung auf Grund von gegenseitigen Verschiebungen der Eiskristallite gegeneinander. In den tieferen Schichten werden die Kristallite deformiert und es wird Rekristallisation erfolgen. Auch die Spannungen beim Gleiten über Stoßstellen tragen dazu bei. R. E. Lg.

Hübner, W.-Berlin-Waidmannslust, **Der Nährstoffgehalt der mecklenburgischen Böden und seine Abhängigkeit vom geologischen Untergrund und Klima.** (Inaug.-Dissert. Berlin 1940, 32 Seiten.)

Die Schwerbeweglichkeit der Phosphorsäure bedingt dort nesterweise Verteilung, die weitgehend unabhängig ist von Bodenart, Klima und Säureverhältnissen. Wegen seiner adsorptiven Bindung verhält sich Kali grundsätzlich anders. Die Lehmböden enthalten genügend, die Sandböden zu wenig. Wird durch wachsende Niederschläge die Versäuerung des Bodens bis zu einem gewissen Grad getrieben, so verfällt das Kali der Auswaschung. Im Lehmgebiet müssen dann durch intensive Kalkung zuerst die Reaktionsverhältnisse wieder in Ordnung gebracht werden. Denn der Boden ist nicht arm an Nährträgern, sondern nur arm an günstig strukturierten Tonkomplexen. Bei den tonarmen Sandgebieten erhält die Humusfrage erhöhte Bedeutung. R. E. Lg.

Störmer, C.-Blindern, Inst. theor. Physik, **Höhe von Perlmutterwolken, beobachtet im südlichen Norwegen.** (Nature, London **145**, 221, 1940.)

Die Deutung der irisierenden Wolken macht noch immer Schwierigkeit. Störmer findet eine durchschnittliche Höhe von 25 km. Nach den Messungen an einem Mondhof liegt die Größe der Wolkenteilchen unter 2,5 μ. [Könnte die wechselnde Orientierung der Eiskristallite den optischen Effekt bedingen? Ref.] R. E. Lg.

Friend, J. N., und J. P. Allchin-Birmingham, **Blaues Steinsalz.** (Nature, London **145**, 266, 1940.)

In blauem Steinsalz von Staßfurt ließ sich 1 Teil Au auf 43500 Teile NaCl nachweisen. Auch andere blaue Steinsalze erwiesen sich als Au-haltig. Bei Vorliegen in kolloider Form würde der Au-Gehalt genügen, um die Blaufärbung zu ermöglichen. R. E. Lg.

Wall, E.-Friedrichshafen, **Bemerkungen zu der Arbeit von F. Rossmann: „Blitz und Hagel".** (Meteorolog. Z. **57**, 81, 1940.)

Die Annahme von Rossmann (Kolloid-Z. **92**, 234, 1940), daß der Übergang zu der niederen DEK des Eises zur Bildung der Gewitterelektrizität beitrage, kann nicht stimmen. Denn die Feldstärke innerhalb einer aus Wassertröpfchen bestehenden Wolke ändert sich beim Übergehen in Eis nicht im Verhältnis 1:27, sondern 1:0,4.

Laboratoriumsversuche sprechen auch gegen die Annahme von Rossmann, daß Wassertropfen fritterartig erleichternd auf die Ausbildung der Blitzbahn wirken. R. E. Lg.

Findeisen, W.-Friedrichshafen, **Über die Entstehung der Gewitterelektrizität.** (Meteorolog. Z. **57**, 201, 1940.)

Ein Rauschen im Funkgerät, wenn sich ein Flugzeug einer Quellwolke näherte, in welcher Eisbildung stattfand, brachte die Vermutung, daß die Gewitterelektrizität eng verbunden sei mit der Eisteilchenbildung in den Wolken. Laboratoriumsversuche über das Wachstum der Teilchen durch Sublimation, Verdampfen in ungesättigter Luft und Vergraupelung durch Anfrieren unterkühlter Wassertropfen an Eisteilchen zeigten, daß alle diese Vorgänge elektrisch getönt sind.

Die Ursache des Elektrizitätstransportes an Sublimationsoberflächen beruht nicht auf einem Ionisierungsvorgang, sondern auf dem Freiwerden von Teilchen, die negativ geladen sind. Sie heben sich von der Reifdecke ab und werden dabei infolge Zerstörung der elektrischen Doppelschicht aufgeladen. Die Größe dieser „Eissplitter" wird auf $r = 2 \cdot 10^{-3}$ cm geschätzt. Während hier der Eiskörper positiv geladen zurückbleibt, verursacht seine Verdampfung negative Aufladung. Vergraupelung verhält sich wie Sublimation. R. E. Lg.

Finch, G. I., und E. J. Whitmore, **Wachstum von Kristallen auf Kalzitoberflächen.** (Trans. Faraday Soc. **34**, 640, 1938.)

Auf der natürlichen Kristalloberfläche wächst $NaNO_3$ vollkommen orientiert auf. Polierte Oberfläche, die bei der Elektronenbeugung amorphe Struktur zeigt, bedingt unorientiertes Aufwachsen. [Vgl. auch J. Willems, Kolloid-Z. **90**, 298, 1940.] R. E. Lg.

de Boer, J. H.-Eindhoven, **Atomabstände in kleinen Graphitkristallen und die Bindung im Gitter.** (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **59**, 826, 1940.)

Stützen für die Annahme, daß die Bindung innerhalb der Schichten homöopolar ist, und daß die Schichten untereinander durch van der Waals-London-Anziehungskräfte zusammengehalten werden. R. E. Lg.

VI. Biochemie und Medizin.

Sundius, N., und A. Bygdén-Stockholm, **Der Staubinhalt einer Asbestosislunge und die Beschaffenheit der sogenannten Asbestosiskörperchen.** (Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **8**, 26, 1937.)

Vermutung, daß die Nädelchen doch eine mechaniche Reizung verursachen. Die darum gebildeten Hüllen sind so Fe-reich, daß angenommen werden muß, das Fe stamme aus Blutfarbstoffderivaten. R. E. Lg.

Kuroya, M., und M. Kurose-Sendai, Bakteriol. Inst., **Glukosamin und pathogene Bakterien. I.** (Tohoku J. exp. Med. **38**, 591, 1940.)

Von zwei Arten von Staphylokokken spaltet die eine merklich Glukosamin, die andere nicht. Der spaltende Stamm koaguliert Plasma, der andere nicht. Da die Plasmakoagulation ein zuverlässiges Verfahren für die Differenzierung der pathogenen Staphylokokken liefert, so trifft dieses auch für die Glukosamin-Spaltung zu.

Die Virulenz der Staphylokokken kann durch wiederholte Umzüchtung auf glukosaminhaltigem Nährboden bis zum 10fachen gesteigert werden. Eine Gestaltsänderung tritt dabei nicht ein. R. E. Lg.

Herzberg, K., und A. Thelen-Greifswald, Hyg. Inst., **Über den Nachweis und den Vermehrungsvorgang des Virus des Shopeschen Kaninchenfibroins.** (Virchows Arch. pathol. Anat. Physiol. **303**, 81, 1938.)

Nachweis der Elementarkörperchen (El. K.) mit der Viktoriablau-Färbung. Neben Bildern, welche El. K. einzeln oder in Haufen im Protoplasma der Bindegewebszellen zeigen, sieht man sie an anderen Stellen in eine hellblaue wolkige Masse eingehüllt, in der die El. K. sich meist nur als unbestimmte granuläre Formen erkennen lassen. Diese noch nicht weiter erforschte schleimähnliche wolkenartige Sekretbildung wird auch in den wenigen Zeilen erwähnt, welche der Deutung des Ablaufs des Vermehrungsvorgangs gewidmet sind: Kurz nach der Zellinfektion finden sich meist in den Randteilen des Plasmas einzelne El. K., in deren Umgebung das Plasma statt der körnigen eine

verwaschene Struktur aufweist. Dann treten meist Verklumpungen der El. K. und jene Wolken auf.

[K. Herzberg und E. Wedemann, Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh. Abt. I **146**, 104, 1940 bringen Stützen für die Annahme von C. H. Andrews (1934), daß spezifische Ausscheidungen der El. K. oder der von ihnen veränderten Zellsubstanz die Vermehrung der Fibroblasten bedingt. Bei Fehlen von El. K. hört die Wucherung auf. Es sind also ganz andere Verhältnisse wie beim Teerkarzinom, wo der Teer nur zur Anregung, nicht aber zur Fortführung des Geschwulstwachstums nötig ist.] R. E. Lg.

Meyer, K. H., W. Brentano und P. Bernfeld-Genf, **Untersuchungen über die Stärke, II—VII.** (Helv. chim. Acta **23**, 845, 854, 865, 875, 885 und 890, 1940.)

II. Wiederholt ist darauf aufmerksam gemacht worden, daß der Aufbau der Stärke viel weniger homogen ist als der der Zellulose. Namentlich ist zu unterscheiden zwischen der in heißem Wasser löslichen Amylose, die (nach der Gewinnung aus Maisstärke) Molekulargewichte zwischen 10000 und 60000 und unverzweigte Ketten zeigt, und den in heißem Wasser nur quellenden Amylopektinen mit Molekulargewichten zwischen 50000 und 1000000 und verzweigten Ketten. (Maquenne, der 1905 die Namen prägte, verstand anderes darunter.)

III. Es gelang, 4 Fraktionen aus der Amylose zu gewinnen. Mit dem Molekulargewicht sinkt ihre Löslichkeit.

IV. In Amylose lassen sich freie Aldehydgruppen nachweisen.

V. Im gequollenen (Mais-) Stärkekorn ist ein Amylopektingerüst vorhanden, in welchem die Querverbindungen gitterförmige Zonen bilden.

VI. Die osmometrischen Bestimmungen der Azetate von Amylose und Amylopektin in Tetrachloräthan passen nicht zu dem, was nach der Viskosität erwartet werden konnte.

VII. Quellung und Verkleisterung ist wahrscheinlich bedingt durch Spreizung des submikroskopischen Amylopektingerüsts [anschauliche Abbildung S. 893] und Herauslösung der Amylose. R. E. Lg.

Haller, R.-Riehen bei Basel, **Beiträge zur Kenntnis der Struktur des Stärkekorns.** (Helv. chim. Acta **23**, 596, 1940.)

In Erweiterung der Kolloid-Z. **41**, 84 (1926) begonnenen Arbeiten über die Einwirkung von Oxydationsmitteln (Na-Hypochlorit, H_2O_2 usw.) auf (Kartoffel-) Stärke wird das Verhalten mit dem der Zellulose verglichen, bei welcher schließlich ein Teil als widerstandsfähig gegen Oxydationsmittel zurückbleibt. Viele Reaktionen, unter denen auch eine Reduktion von Goldchlorid zu kolloidem, blauem Gold sowie mehrere Silberreaktionen nach oxydativer Vorbehandlung eine Rolle spielen, werden zur Stütze der (zuletzt) von K. H. Meyer vertretenen Auffassung herangezogen, daß das Stärkekorn aus miteinander abwechselnden Schichten zweier verschiedener Baustoffe besteht. Die schönen kinematographisch aufgezeichneten Vorgänge am quellenden Stärkekorn von K. Heß bleiben unbeachtet. Auch beim Satz, daß „Analogien im Aufbau des Stärkekorns und der Baumwollfaser und in viel höherem Maße dem der Bastfasern nicht allein in der Struktur, sondern auch gewissermaßen im chemischen Verhalten unverkennbar sind", hätte eine Anschlußnahme an K. Heß wünschenswert erscheinen lassen. R. E. Lg.

Yamagishi, G.-Morioka Imp. Coll., **Enzymatische Untersuchungen an Zerealien. XI, XII.** (J. agric. chem. Soc. Japan Bull. **16**, 86, 87, 1940.)

Die 3 stärkeverflüssigenden, dextrinisierenden und verzuckernden Enzyme im gekeimten Reis werden optimal bei p_H 4,0 bis 4,5 von $Al(OH)_3$ adsorbiert. Trennung der 3 Enzyme ließ sich weder hierdurch, noch durch Eluierung mit Phosphatpuffer bei p_H 6,5 oder Boratpuffer bei p_H 9,3 erzielen. R. E. Lg.

Heß, K., und W. Engel-Dahlem, **Pektin als Wandbestandteil bei der Ontogenese des Baumwollhaares.** (Naturwiss. **28**, 143, 1940.)

In den jungen Haaren findet sich ein beträchtlicher Gehalt an „Primärpektin", das dem Flachspektin nahesteht. Färbung mit Rutheniumrot zeigt seine Anwesenheit in der Wand. Pektin war bisher nur in den Geweben polyzellulärer Pflanzen bekannt. Das Vorkommen in den Einzelzellen (Haaren) läßt seine Deutung als Kittsubstanz wegfallen. Auch die Auffassung läßt sich nicht halten, daß Pektin ein Zelluloseabbauprodukt sei. Denn zur Zeit seiner Anreicherung in den Haaren enthalten diese noch zu wenig Zellulose. Im verwickelter aufgebauten Gewebe kann Pektin wegen seiner großen Quellfähigkeit vielleicht Bedeutung für die Wasserregulierung haben. R. E. Lg.

Heß, K.-Dahlem, **Neue Forschungen über die Entwicklung der pflanzlichen Zellwand.** (Klepzig's Textil-Ztg. **1939**, Nr. 43.)

In der Baumwollkapsel entwickeln sich die Haare als Ausstülpungen der Epidermiszellen. Sie haben gleich fast die endgültige Dicke. Während des Streckungswachstums wachsen sie zur vollen Länge aus. Während dieser Zeit ist Zellulose schon vorhanden, aber röntgenoskopisch nicht nachweisbar, da sie amorph ist. In diesem Zustand wird sie zunächst erhalten durch eine Substanz X, die Eiweiß und Phosphatide enthält. Außerdem ist ein karnaubaähnliches Wachs vorhanden, welches die Faser umhüllt. (Es ist zu unterscheiden von dem Wachs der alternden Zellen der Epidermis.)

In der zweiten Periode, dem sogenannten Dickenwachstum, wird die Zellulose kristallin. (In unreifen Haaren kann das durch Extraktion der Substanz X mit Wasser herbeigeführt werden.) Erst in diesem kristallinen Zustand zeigt sich bei der Behandlung mit Kupferoxyd-Ammoniak das perlschnurartige Aufquellen. Heß erörtert die Möglichkeiten, auf welche Weise die Substanz X, die auch einen pektinähnlichen Stoff enthält, während der Zeit der Ausbildung der Sekundärwand ihre kristallisationshemmende Wirkung verlieren kann. R. E. Lg.

VII. Technische Kolloidforschung.

a) Filtrieren, Entstauben usw.

Anonym, **Die Verwendung von Glasgespinst zu Staubfiltern.** (Sprechsaal Keramik, Glas, Email **73**, 343, 1940.)

Zur Filterung der Luft in industriellen Anlagen stellt die Owens-Coming Fiberglas Corp. Matten aus Glasfasern her, deren Poren auf der Einströmseite durch Verwendung gröberer Fasern größer sind als auf der anderen Seite. Als Haftmittel für den Staub dient das unbrennbare Trikresylphosphat. Das Filter wird nicht gereinigt, sondern nach Verschmutzung durch ein neues ersetzt. R. E. Lg.

b) Metallurgie.

Zahn, H., und J. Kramer, **Über amorphe Metalle.** (Angew. Chem. **53**, 458, 1940.)

In Schichten von unter 10^{-6} cm können sie durch Kathodenzerstäubung erhalten werden. Verhältnismäßig geringe Temperaturerhöhung (auch Belichtung oder Elektronenaufprall) zeigen durch außerordentliche Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit und Änderung des optischen Verhaltens den Übergang in die kristalline Form an.

Bei der Kaltverschweißung können an der Oberfläche von Metallen amorphe Schichten entstehen, da die Anwendungstemperatur an der Oberfläche meist höher liegt als in der Tiefe. R. E. Lg.

Horn, L., und G. Masing-Göttingen, **Über die Keimbildung in Metallschmelzen.** (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **46**, 109, 1940.)

Ebenso wie bei dem von R. Gross (1922) untersuchten Salolschmelzen wirken auch beim Antimon Spuren von ungewollten Verunreinigungen fördernd auf die Keimbildung. Durch stärkeres Überhitzen scheinen sie sich im Antimon zu lösen und dadurch vorübergehend ihre keimerzeugende Wirksamkeit zu verlieren. Denn auch beim Antimon erfolgt die Keimbildung erst bei einer tieferen Temperatur, wenn man es vorher überhitzt hatte. Beim Aluminium bedingt vorhergehende Überhitzung nicht so starke Unterkühlung.

Tammann hatte die Überhitzungswirkung dadurch zu deuten versucht, daß die Schmelze auch schon etwas oberhalb des Schmelzpunktes anisotrop werde. Überhitzung nehme diese günstigen Keimbildungsverhältnisse weg. — Dem wird entgegengehalten, daß „die Keimbildung (nach M. Volmer 1926) durch schnelles Entstehen und Vergehen von kleinen Gruppen (Subkernen) hervorgerufen wird, von denen die Mehrzahl wieder schmilzt, ehe die kritische Größe des Keims erreicht worden ist". Deshalb sei ein anderer Grund als der von Tammann angeführte maßgebend. Und dieser wird in der zeitweisen Inaktivierung der Verunreinigungen gesucht. [In der Einleitung war die Frage aufgeworfen worden, ob vielleicht auch bei den Versuchen von Volmer (1926) und R. Becker (1935) die Keimbildung durch Verunreinigungen und nicht spontan erfolgt sei. Nach der metastabilen Grenze von Wo. Ostwald ist eine Spontanbildung anzunehmen. Ref.] R. E. Lg.

Masing, G.-Göttingen, **Zur Theorie der Kaltreckung und der Verfestigung.** (Z. Metallkunde **31**, 235, 1939.)

Atomistische Vorstellungen über die Verfestigung sind noch nicht vorhanden. Tammann nahm an, daß bei der Kaltreckung die Reibung auf den Gleitflächen mit dem Betrage der Verformung zunimmt. W. C. Burgers (1939) betonte die „Verhackungen", von denen auch schon L. Prandtl und U. Dehlinger gesprochen hatten. Dadurch soll die Gleitung erschwert werden. Masing rechnet mit der Möglichkeit, daß eine Versetzung auf einer schon vorgebildeten Gleitfläche eine Versetzung auf einer anderen Gleitfläche erzeugen kann, wodurch es zur Kreuzung von zwei Versetzungen kommt. R. E. Lg.

Wittum, M.-Schwäb. Gmünd, **Die galvanische Abscheidung glänzender Metallniederschläge. I, II.** (Mitt. Forsch.-Inst. Probieramt Edelmetalle **12**, 67, 1938; **12**, 95, 1939.)

Da Feinkörnigkeit hierzu erforderlich ist, muß man für hohe Keimbildungsgeschwindigkeit und kleine Wachstumsgeschwindigkeit sorgen. Deshalb darf die Abscheidung nicht zu langsam erfolgen. Übersteigt die Stromdichte aber ein bestimmtes Maß, so bilden sich knollige Auswüchse, weil die Elektrolytschicht in der Nähe der Kathode alkalisch wird und sich Hydroxyde und Oxyde in den Metallniederschlag einlagern, der dadurch mißfarbig und pulverig wird.

Zur Behinderung der Ausbildung größerer Kristallite haben sich seit langem kolloide Zusätze bewährt. Das reiche Patentschrifttum gibt nicht nur organische, sondern auch anorganische an. Nur die positiven, die zur Kathode wandern, sind wirksam. Bei den organischen Zwitterionen ist natürlich der Umschlag des Ladungssinnes bei p_H-Änderungen zu beachten. Neben den natürlichen Eiweißen usw. finden auch die synthetischen Harze usw. immer mehr Beachtung. Die Wirksamkeit mancher kleinmolekularer Stoffe, wie Formaldehyd, Thioharnstoff, ist darauf zurückzuführen, daß sie in der Nähe der Kathode zu Kolloiden polymerisieren. Ein zu hoher Gehalt an Kolloiden führt zu inneren Spannungen. Man kann dann einzelne Schichten abziehen. Eine außerordentlich regelmäßige und feine Schichtung zeigt die Mikroaufnahme eines Nickelniederschlags, der mit Hilfe von Thioharnstoff hergestellt ist.

Auch nichtkolloide, stark kapillaraktive Stoffe, wie Fettsäuren, Sulfosäuren, finden nach dem neueren Patentschrifttum zur Herbeiführung eines feinen Korns Verwendung. — Die Abhandlung verzeichnet die Zusätze, die sich für die einzelnen Metalle bewährt haben. R. E. Lg.

c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe.

Fujii-Karekoto-Kyoto, Kais. Anst. f. Porzellan, **Über die Ritzhärte der Tafelgeschirr- und Fliesenglasuren.** (Ber. d. Tojikishikensko **21**, 99, 1940.)

Die beim Gebrauch und Reinigen auftretenden Schädigungen rühren von Rissen her, weshalb die Bestimmung der Ritzhärte wichtig ist. Sie ist größer bei Fliesenglasuren als bei denen von Steingut und Porzellan.

Röntgenographisch zeigen sich in den Glasuren ungeschmolzen gebliebene, verhältnismäßig große Kristallite von SiO_2. Sie beeinflussen nach Zahl und Größe die Ritzhärte. R. E. Lg.

Jebsen-Marwedel, H.-Gelsenkirchen, **Beobachtungen beim Auftreten von Glasgalle.** (Glastechn. Ber. **18**, 184, 1940.)

Das als Glasgalle gewöhnlich auf der Oberfläche der Glasschmelze auftretende Na_2SO_4 gelangt zuweilen auch in die Masse selbst hinein, da geschmolzenes Na_2SO_4 ein Lösevermögen für andere Glasbestandteile besitzt. Die Homogenität des Glases wird dadurch gestört. So wurde eine 5 mm dicke Schicht beobachtet, die völlig mit Blasen und Schlieren durchsetzt war. Von einzelnen Stellen gehen konzentrische, ins Innere vordringende Schlierenhöfe aus, die dem Glase ein unruhig flimmerndes Aussehen geben. R. E. Lg.

Raman, C. V., und V. S. Rajagopulan, **Die Struktur und der optische Charakter von irideszierendem Glas.** (Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A **9**, 371, 1939.)

Die dünnen Lamellen der Brewster'schen Theorie, die nach der hier vorgetragenen Ansicht durch eine rhythmische Fällung gedeutet werden könnten, dürfen nicht durch Luft voneinander getrennt sein. Denn sonst wäre der Zusammenhalt nicht erklärlich. [Würde nicht ein Zusammenhang der festen Lamellen an

einzelnen Stellen genügen?] — Durchtränkung mit einer Flüssigkeit, welche [angeblich] das gleiche Brechungsvermögen wie das [verwitterte] Glas hat, vernichtet ebenfalls das Irideszieren nicht vollständig. Deshalb werden andere Deutungen versucht. Nur wird nicht der Deutungsversuch des zwar erwähnten M. Guillot (1934) mit eingesetzt, der aus seinen synthetischen Versuchen auf einen periodischen Wechsel von SiO_2 und $CaCO_3$ schloß. R. E. Lg.

Parmelee, C. W., K. C. Lyon und C. G. Harman-Urbana, Ill., **Die Oberflächenspannung des geschmolzenen Glases.** (Univ. Illinois Eng. Exp. Stat. Bull. Nr. **311**, 5, 1939.)

Bei Na_2O—B_2O_3—SiO_2-Gläsern erhöht Vermehrung der SiO_2 die Oberflächenspannung. Vermehrung von Na_2O oder B_2O_3 vermindert sie.

Bei Na_2O—CaO—SiO_2-Gläsern steigt die Oberflächenspannung (Blasendruckverfahren) stark mit Erhöhung des CaO. Es kommen hier Glasflüsse vor, die bei hoher Orflächenspannung eine auffallend geringe Viskosität haben. R. E. Lg.

Kneip, W.-Uerdingen, **Praktische Erfahrungen mit Eisenoxydpigmenten im Rostschutzanstrich unter Berücksichtigung der neuzeitlichen Anstrichmittel.** (Chem. Fabrik **13**, 104, 1940.)

Mischpigmente mit 85—90 Proz. Eisenoxyd und 15—10 Proz. Zinkoxyd sind reinen Eisenoxydpigmenten an Wetterfestigkeit überlegen. Der Anstrich muß fetter sein als bei Mennige, bietet aber den Vorteil geringeren Absetzens und besserer Verstreichbarkeit. Bei ausreichender Schichtdicke halten die Anstriche bis zu 10 Jahren unter schwersten Prüfbedingungen in chemischen Werken aus. Besonders vorteilhaft ist die Verwendung eines kombinierten Bindemittels aus Alkydharz und Leinölfirnis. Pr.

Müller-Skjold, F.-Berlin, **Über antike Wandputze.** (Angew. Chem. **53**, 139, 1940.)

Die Untersuchung verschiedener antiker Putze, die als Unterlage für Freskomalereien dienten, in chemischer und struktureller Hinsicht, hat ergeben, daß von den von Vitruv überlieferten 7 Lagen mindestens 4 sicher nachweisbar sind. Es handelt sich um ausgesprochen „fette" Putze, die mit einem hochwertigen Weißkalk erstellt wurden, während bei den Zuschlägen Sand den Hauptanteil ausmacht. Im Gegensatz zur heutigen Technik ist die Kornverteilung im Durchschnitt wie folgt: Unterputz — mittelfein, Zwischenputz — fein, Oberputz — grob, Malschicht — fein. Pr.

Siegert, H.-Ludwigshafen (Giuliniwerke), **Tonerdenatron, seine Herstellung und Verwendung.** (Angew. Chem. **53**, 250, 1940.)

Das Tonerdenatron oder Natriumaluminat ist bei Gegenwart eines Überschusses von $^1/_4$ Mol Na_2O in fester Form sehr haltbar. Seine sehr vielseitige Verwendung beruht auf der Adsorptions- und Fällungswirkung des durch Hydrolyse aus ihm bestehenden aktiven Aluminiumhydroxydgels, und zwar tritt die Hydrolyse bei weitgehender Verdünnung spontan, rasch und weitgehend auf. — In der Wasserreinigung ergänzt Tonerdenatron die Kalk-Soda-Wasserenthärtung, fördert die Entkieselung des Speisewassers, das Absitzen von Abwasser, ersetzt vorteilhaft die Chlorung von Schwimmbadwasser, hilft in Kombination mit $Al_2(SO_4)_3$ Wasser von Trüben, Farbstoffen und Ölresten befreien. In gleicher Kombination dient es zur Schmierölreinigung. Zusammen mit Aluminiumazetat oder -formiat ergibt es eine wasserabstoßende Textilienimprägnierung, mit Aktivkohle und CO_2 zusammen klärt es Zuckerlösungen. In der Papierindustrie ersetzt es vorteilhaft den Alaun bei der Leimung, es ist sogar hier bei geschlossenem Wasserkreislauf unentbehrlich. Hochaktive Tonerdegele für die mannigfaltigsten Sonderzwecke werden ausgehend von Tonerdenatron fabriziert; für die einzelnen Anwendungsgebiete sei auf das Original verwiesen. Pr.

d) Photographie.

Trivelli, A. P. H., und W. F. Smith-Rochester, N. Y., Kodak-Park, **Einfluß der Korngröße auf die Nachreifung photographischer Emulsionen.** (Photographic J. **79**, 609, 1939.)

Gewaschene AgBr-Emulsion wurde 40 Minuten lang bei 60° C nachgereift und je nach 10 Minuten Proben entnommen. Die Empfindlichkeit steigt bei ursprünglich kleinem Korn rascher an, das γ aber rascher bei den größeren Körnern. R. E. Lg.

James, T. H.-Rochester, N. J. Kodak Park, **Reaktionsgeschwindigkeit und Oberflächeneigenschaften von Silberhalogeniden. I.** (J. Amer. chem. Soc. **62**, 536, 1940.)

Beim Altern eines AgCl-Niederschlags vermindert sich die Oberfläche, wie dieses durch Farbstoffadsorption nachweisbar ist. Gleichlaufend damit verzögert sich die Reduktion durch Hydroxylamin. Schon sehr geringe Mengen Gelatine, die (im Gegensatz zu dem schwächer wirksamen Gummiarabikum) irreversibel adsorbiert wird, verzögert die Reduktion erheblich. Der Höhepunkt ist bei einmolekularer Bedeckung erreicht. R. E. Lg.

Schöntag, A.-München, T. H., Physik.-chem. Inst., **Über den Zustand der Sensibilisierungs-Farbstoffe auf dem Bromsilberkorn.** (Z. wiss. Photogr. **39**, 18, 1940.)

Bei den zur reversiblen Polymerisation neigenden Pseudoisozyanin-Farbstoffen hatte G. Scheibe gefunden, daß die durch den Wechsel des Polymerisationsgrades wechselnden Lichtabsorptionsbanden auch für das optische Sensibilisierungsgebiet des angefärbten AgBr-Korns kennzeichnend seien.

Läßt man verdünnte Lösungen dieser Farbstoffe auf Glas eintrocknen, so liegen die Maxima der Absorptionsbanden genau an gleicher Stelle wie die Sensibilisierungsbanden. Das könnte mit einer zufälligen Gleichheit der Adsorptionskräfte des AgBr und der Glasoberfläche zusammenhängen. Aber Schöntag findet, daß die Adsorptionskräfte bei den hier untersuchten Farbstoffen für die spektrale Lage der Sensibilisierungsbanden nur eine untergeordnete Rolle spielen können, da Eintrocknungen auf so verschiedenartigen Unterlagen wie Quarzglas, kristallisiertem Quarz, Glimmer, Flußspat und Polystyrol sich wie die auf Glas verhalten. R. E. Lg.

g) Kautschukchemie.

Barker, M. E.-Washington, D. C. Chemical Warfare Service, **Kautschuk für Armeegasmasken.** (India Rubber Wld. **102**, 33, 1940.)

In einer reich bebilderten kurzen Abhandlung werden die zur Zeit in der USA. gebräuchlichen Typen von Gasmasken geschildert und ihre Fabrikation aus den Einzelteilen mitgeteilt. Keine ins Kleine gehende Konstruktionsbeschreibung und keinerlei Angaben von Prüfmethoden. Populärer Artikel. Ueberreiter.

Stern, H. J.-London, Engl., **Zement-Latex-Mischungen: Ihre Zusammensetzung und Anwendung.** (India Rubber Wld. **102**, 37, 1940.)

Es wird die Chemie der bis jetzt noch nicht sonderlich ausgewerteten Kautschuk-Zement-Mischungen dargestellt. Als Anwendungsbeispiele sei herausgegriffen die Befestigung von Schildern usw. an Straßen, welche durch Verkehr starke Erschütterungen ausgesetzt sind, wobei gewöhnlicher Zement brüchig werden würde. Als wichtige, noch nicht genügend bekannte und ausgebaute Anwendung sei erwähnt die Benutzung als Schiffsdeck. Auf das Eisendeck kommt an Stelle von Holzplanken dieser elastisch feste Überzug, dessen vorzügliche Eigenschaften große Erfolge versprechen. Ueberreiter.

Rhee, D.-Bristol, R. I., Carr Mfg. Co., **Über die Prüfung elastischer Fäden mit der Neigungs-Streckmaschine.** (India Rubber Wld. **102**, 46, 1940.)

Es wird ein Prüfapparat beschrieben, welcher Kraft-Dehnungs-Diagramme automatisch aufschreibt. Dabei wird ein Kautschukfaden oder ähnliches an einem Gewicht befestigt, welches eine schiefe Ebene herabrollt, die langsam sich hebend den Faden spannt. Dieser Vorgang wird aufgeschrieben, die Diagramme können gut ausgewertet werden. Der Praktiker achtet dabei 1. auf den gewünschten Grad der Rückfederung, 2. auf genügende Kleinheit der Hystereseschleife und 3. auf einheitliches Aussehen der Diagramme innerhalb des gleichen Produktionszyklus. Ueberreiter.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Launer, H. F.-Washington, Bur. Standards, **Bindung des Aluminiumions und Wasserstoffions im Papier.** (Paper Trade J. **110**, Nr. 10, 29, 1940.)

Während eine reine Alaunlösung beim Erhitzen Verminderung des p_H zeigt, tritt dabei nach Zugabe von Zellstoffasern eine Erhöhung des p_H ein. Es wird eine Bindung des Al-Ions an die Faser vermutet. — Zu p_H-Bestimmung soll man das Papier mit kaltem Wasser ausziehen, da kochendes eine zu starke Verminderung des p_H bringt. R. E. Lg.

Jayme, G., und L. Grögaard-Darmstadt, **Untersuchungen über die chemischen Grundlagen eines kontinuierlichen Schnellkochverfahrens zur Herstellung von Sulfitzellstoff aus Holz. I, II, III, IV.** (Cellulosechem. **18**, 34 u. 42, 1940; Papierfabrikant **38**, 93 u. 149, 1940.)

Kolloidchemisch wichtig sind in dieser eingehenden Untersuchung die Versuche zur Beschleunigung der Diffusionsgeschwindigkeit der Hackschnitzel mit der Kochlauge. Entfernung der Luft, die das Haupthindernis darstellt, kann nicht nur durch Evakuieren, sondern auch (nach Bergson) durch Dämpfen erfolgen. Stärkere Erhitzung der Lauge kann den Nachteil bringen, daß die Luft sich ausdehnt und als Keim für das Entweichen von SO_2 wirkt, so daß es zu einer verstopfenden Wirkung durch Ca-Monosulfit kommt. Auch die Erörterungen über die Vergrößerung der reagierenden Oberfläche durch Zerkleinerung der Hackschnitzel sind wichtig.

Als Arbeitshypothese dient folgendes zur Deutung der zu beobachtenden schützenden Wirkung des Lignins auf die Zellulose, solange das Gefüge nicht gestört ist. Im Anschluß an K. Freudenberg (1932) und A. Frey-Wyssling (1935) wird letzteres mit Eisenbeton verglichen: Die den Eisenstangen entsprechenden Mizellreihen der Zellulose sind eingebettet in das dem Zement entsprechende amorphe Lignin. Ergänzt wird dieses Modell dadurch, „daß die Faserwand ein retikulardisperses System darstellt, in dem die Zellulose als Mizellarsubstanz und die Inkrusten als Intermizellarsubstanz als räumlich gleichartige Partner sich gegenseitig durchdringen." Das Lignin fängt wahrscheinlich zuerst die Wirkung des aufschließenden Reagenzes auf. Aus chemischen Überlegungen im Anschluß an Hägglund (1939) wird damit gerechnet, daß im mizellaren System der Zellulose noch p_H 3 bis 4 herrschen kann, während im Lignin schon p_H 2 erreicht ist. R. E. Lg.

Zachrich, K. W.-Freiburg, **Probleme der Azetatseide und Azetatzellwolle.** (Angew. Chem. **53**, 144, 1940.)

Das technisch meist angewandte azetonlösliche Produkt ist das 2,5-Azetat mit 54 Proz. Essigsäuregehalt. Die Produktion an dieser Faser beträgt in Deutschland 12, in USA. 30 Proz. der gesamten Kunstseide und gleicht insgesamt etwa der Weltproduktion an Naturseide. Als Rohstoff kamen bisher Baumwoll-Linters in Frage, erst in letzter Zeit hochveredelter Zellstoff mit 98 Proz.-Gehalt an α-Zellulose. Das Lösungsmittel Azeton wird zu 99,5 Proz. beim Trockenspinnverfahren wiedergewonnen; dieses verläuft 10mal so schnell wie das Naßspinnverfahren bei den anderen Kunstseiden. Der gute Griff rührt her vom niedrigen spez. Gewicht 1,25 und von der geringen Feuchtigkeitsaufnahme, normalerweise 6 Proz. Aus letzterem Grund ist Azetatseide auch knitterfest. Ihre große Elastizität verdankt sie dem günstigen Raummodell, welches dem der Wolle nahe steht. Die geringe Quellfähigkeit (gegenüber H_2O) macht die Azetatseide fast indifferent gegen Temperatur und Luftfeuchtigkeit, was sich beim Verarbeiten günstig auswirkt. Azetatzellwolle als Zugabe zu wollenem Strickgarn wirkt dessen Verfilzung entgegen. Dagegen läßt sich ein Tuch aus Wolle und Azetatseide nur walken, wenn diese mit Alkohol angequollen ist. Beim Kreppen quillt man die Azetatseide mit Perchloraten an. Unangenehm ist die elektrostatische Aufladbarkeit der wasserarmen Faser, die durch Auftragen entsprechender Präparationen herabzusetzen ist. Die chemische Festigkeit gegen Säuren ist größer als bei anderen zellstoffartigen Fasern; muß man sie im Gemisch mit Wolle durch Karbonisation zerstören, so ersetzt man die verdünnte H_2SO_4 durch $AlCl_3$. In Sonderfällen (Krepp mit Spitzenmuster) ätzt man mit Benzoylsuperoxyd und Benzylazetat. Da Azetatseide bei etwa 220° schmilzt und plastisch wird, muß man für höhere Temperaturbeständigkeit oberflächlich verseifen, z. B. mit Trinatriumphosphat. Auch kann man auf chemischem Wege mit Dikarbonsäuren Brückenbildungen zwischen den Einzelfasern für den gleichen Zweck erzielen. Dank einer plastischen Veränderung kann man die Faser dauerhaft kräuseln. Die Lichtechtheit der glänzenden Azetatseide liegt günstiger als bei anderen Kunstfasern. Die katalytisch-photochemische Wirkung des zum Mattieren dienenden TiO_2 läßt sich durch oberflächliche Blockierung der aktiven Stellen desselben mit Schwermetallverbindungen verhindern. Das Färben geschieht teils mit wasserunlöslichen Farbstoffen in wässeriger Emulsion, teils mit solchen, die in Lösungsmittelgemischen lösbar sind. Daneben werden neue Sonderverfahren besprochen. Das Problem der „Animalisierung", die darauf abzielt, die Faser mit Wollfarbstoffen anfärbbar zu machen, ist noch nicht voll gelöst. Die textilen Eigenschaften lassen sich durch Verstrecken verbes-

sern, wobei die Dehnung fällt. Der Vorgang gelingt am besten mit hochpolymerisiertem Azetat (Polymerisationsgrad etwa 260). Das Strecken kann in einem besonderen Naßspinnverfahren ausgeübt werden oder nachträglich an dem schon trocken versponnenen Faden. Die elektrische Isolierfähigkeit der Azetatseide ist sehr hochwertig. Stellt man für diesen Sonderfall Triazetatseide von etwa 61 Proz. Essigsäuregehalt her, so ist die Isolierfähigkeit ganz besonders hoch und auch die Temperaturfestigkeit noch weiter verbessert als bei dem 2,5-Azetat. Die Isolierfähigkeit der Naturseide liegt bei größerer Luftfeuchtigkeit um das Zwölffache niedriger. Pr.

Hosemann, R.-Stuttgart, **Röntgenographische Untersuchung des hochdispersen Verteilungszustandes in einem Faserstoff.** (Angew. Chem. **53**, 332, 1940.)

Bei einer mehr oder weniger stark bearbeiteten Zellulosefaser gibt es keine „häufigste Mizelldicke". Überall sind die dünnsten Mizellen bis herab zur Dicke einer einzelnen Molekülkette am meisten vertreten. Mit zunehmender Dicke werden die Mizellen immer seltener. Die Mizellängen gruppieren sich dagegen um einen mittleren Wert, der bei Ramie-Faser über 300 mμ liegt. Bei einer Triazetylzellulose, bei der viskosimetrisch 350 mμ gefunden war, ergab die röntgenographische Untersuchung nur 20 mμ. [Zusammenrollung des Mileküls bei der Trocknung? Ref.]

Die Mizellen der Zellulose sind örtliche Zusammen- und Parallellagerung von Kettenmolekülen. Diese Ketten können mitten in der Mizelle enden oder als Fransen von einer Mizelle zur anderen führen. R. E. Lg.

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben usw.

Mayer, N.-Braunschweig, **Die technische Herstellung der Schmieröle.** (Chemiker-Ztg. **64**, 201, 216, 1940.)

Der Schmierölanteil der Erdöle liegt im Bereich der Fraktionen, die zwischen 320 und 360° sieden. Der Stockpunkt der Schmieröle wird bedingt durch den Gehalt an festem Paraffin, in Amerika als „wax" bezeichnet. Die Verarbeitung wird durch den Stockpunkt, die Temperaturempfindlichkeit und den Asphaltgehalt des betr. Produktes bedingt. — Tiefstockende Öle bedürfen meist nach der fraktionierten Abtrennung leicht siedender Bestandteile nur einer einzigen Hochvakuumdestillation. — Die Entfernung der festen Paraffine aus hochstockenden Ölen gelingt, falls diese gut auskristallisieren, durch Filtration in Pressen oder Vakuumfiltern, und zwar bei tiefer Kühlung. Das sog. amorphe Paraffin wird entweder durch Zusatz von „Paraflow" am „hohen Stocken" verhindert oder nach Mischung des Öls mit Schwerbenzin und anschließender Kühlung auszentrifugiert. Das Benzin wird alsdann vom Öl abdestilliert. Andere Verfahren verwenden statt des Benzins Trichloräthylen (Nobel — de Laval), flüssiges Propan (Standard Oil Co. of Indiana), Benzol und Azeton (Texaco Development Co.), Essigester (Schmitz-Kell). — Die besten Schmieröle erhält man aus rein paraffinischem Ausgangsmaterial, zunehmend schlechter sind naphthenische und endlich aromatische Bestandteile. Für die Beurteilung der Güte des Schmieröls maßgebend ist der Temperaturverlauf der Viskosität, dargestellt durch den sog. Viskositätsindex, einen empirischen Standardwert, der eine Funktion der Viskositäten zweier bekannter Bezugsöle und des unbekannten Öles darstellt. Der Index ist also bei paraffinischen Ölen hoch, bei naphthenischen niedrig. Die Trennung dieser beiden Klassen von Kohlenwasserstoffen ist durch Destillation unmöglich, dagegen gelingt sie durch besondere Flüssigkeitsextraktionsverfahren. Das „Duo-Sol"-Verfahren wird besonders hervorgehoben. Man verwendet zwei miteinander mischbare Lösungsmittel, und zwar Trikresol (ein Gemisch der drei Kresole) und flüssiges Propan; jenes löst nur Naphthene, dieser nur Paraffine, und dabei ergeben sich dann zwei miteinander nicht mehr mischbare Anteile. Die Extraktion erfolgt im Gegenstrom am besten. Asphalt fällt dabei aus. Anschließend wird das Schmieröl vom Lösungsmittel getrennt. Andere Extraktionsmittel sind z. B. Nitrobenzol, wasserfreies Phenol, Dichloräthyläther, Kroton- und Akrylaldehyd, Furfurol. Die heterogenen Flüssigkeitsgemische sind meist nur in einem definierten Temperaturgebiet in zwei Phasen getrennt. — Bei der Kraftübertragung im Automobilgetriebe sind besondere Hochdruckschmiermittel erforderlich, da hier die Neigung besteht, daß der Schmierfilm zerrissen oder zerdrückt wird. Als besonders geeignet ergab sich ein Zusatz von Chlorschwefel. — Synthetische Schmiermittel sind z. B. solche, die durch Kracken von Paraffinen und anschließende partielle Polymerisation der gebildeten Olefine mittels $AlCl_3$ erhältlich sind (Standard Oil Co. of Indiana). Sie zeichnen sich aus durch hohen Viskositätsindex, hohes spez. Gewicht, hohen Flammpunkt, niedrigen Stockpunkt. Auch die Druckhydrierung ist von der Standard Oil Co. of New Jersey mit Erfolg angewandt worden. — Eine letzte Reinigung geschieht, wo nötig, neuerdings kontinuierlich, mit H_2SO_4, worauf eine gleichzeitige Neutralisation und Entfärbung mit Bleicherde folgt. Pr.

Wagner, H.-Stuttgart, **Grenzemulsionen.** (Farben-Ztg. **45**, 293, 307, 325 u. 343, 1940.)

Über die in der Anstrichtechnik verwandten Wasser-in-Öl-Emulsion (W—O) sind die Ansichten zuerst sehr geteilt gewesen. H. A. Gardner (1934) machte ihnen den Vorwurf des falschen Körpers. Der Verarbeiter glaube, dick aufzutragen und nachher sei der Film zu dünn, um schützen zu können. H. Wagner (1937) hatte zuerst den Eindruck, daß bei genügend dickem Auftrag kein Öl gespart werde. Dann kam aber eine Umstellung zugunsten gewisser W—O-Emulsionen.

Wagner unterscheidet „Null-Emulsionen", bei denen überhaupt kein Emulgator zugesetzt wird, und bei denen neben höherem Elektrolytgehalt des Wassers und hoher Viskosität des Öls oder Lacks ein Gehalt der letzteren an oxophilen, wasserbenetzbaren Anteilen notwendig ist. Besonders bei Pigmentzugabe neigen sie nach einiger Zeit zur Wasserabsonderung. — Ihnen stehen als Extrem die „Stabil-Emulsionen" mit hohem Emulgatorzusatz (meist nicht unter 0,2 Proz.) gegenüber. Der Vorteil der großen Haltbarkeit im Emulsionszustand wird aufgehoben durch ein langsameres Trocknen, höheren verbleibenden Wassergehalt, Trübung, Verminderung der Härte, Elastizität und Wasserbeständigkeit des fertigen Films. — Zwischen beiden stehen die technisch wertvollsten „Grenz-Emulsionen". Man tat Unrecht, wenn man zuerst die zu den Patentschriften (z. B. von R. O. Bratke) genannten, fast homöopathischen Dosen der Emulgatoren (Alkalien usw.) belächelte. Das zugesetzte Alkali darf hier nicht zur Bildung nennenswerter Seifenmengen Anlaß geben. Im Bereich der Ölemulsionen darf es nicht einmal zur Neutralisation der

freien Fettsäuren kommen. $p_H = 7$ darf nicht überschritten werden. Je mehr sie sich den Null-Emulsionen nähern, ohne daß beim Stehen die oberflächliche Ölabsonderung zu groß wird, desto besser wird der Film. Wagner hat sogar solche Grenz-Emulsionen verarbeitet, die sich bei 5jähriger Bewitterung besser bewährten als reine Öl- oder Lackschichten.

Bei den Grenz-Emulsionen ist der Wassergehalt beschränkt, da sonst mit steigender Viskosität die Verarbeitbarkeit nachläßt. Die Thixotropie ist hier geringer als bei den emulgatorreichen Stabil-Emulsionen. Die Runzelung des reinen Holzölfilms wird durch geringen Emulgatorzusatz nur wenig vermindert. Bei höherem Gehalt unterbleibt er. Dafür tritt Trübung auf.

Die örtliche Verteilung des Emulgators und Pigments in der Grenzschicht von Öl und Wasser wird durch einige schematische Abbildungen sehr anschaulich gemacht. R. E. Lg.

Anonym, **Bitumenschutzanstriche.** (Farben-Ztg. **45**, 437, 1940.)

R. Grün (Teer Bitumen **38**, 83, 1940) ließ auf den unteren Teil von Betonprismen 6 Jahre lang 10proz. $MgSO_4$ einwirken. Sie war weit über den Flüssigkeitsspiegel hochgedrungen und hatte Abblätterung des Betons verursacht. Dreimaliger Anstrich mit Bitumen- oder Pechlösungen war notwendig, um das zu verhindern. Eine Bitumen-Emulsion gab nicht so dichte Schicht.

Auch C. R. Platzmann (Asphalt Teer **40**, 175, 1940) weist darauf hin, daß bei einmaligem Anstrich Lücken bleiben. Um bei Heißauftrag ein Dampfpolster zu vermeiden, ist ein dünnflüssiger, kaltverarbeitbarer Voranstrich notwendig, der zur Vermeidung nachträglicher Blasenbildung gründlich durchgetrocknet sein muß.

Die früher beliebten Bitumen mit möglichst hohem Erweichungspunkt verspröden zu leicht. Aber sie sind angebracht zum Innenanstrich von Grünfutter- und Kartoffelsilos, in denen die Temperatur auf 70 bzw. 100° C steigen kann.

Werden kalt streichbare Bitumenanstriche auf feuchte Flächen gebracht, so gibt es nachher Blasenbildung. Hier ist 3maliger Anstrich mit Bitumen-Emulsionen nützlich. R. E. Lg.

Erbslöh-Geisenheim, **Herstellung von Emulsionen mit Hilfe von Aktivbentonit.** (Fette Seifen **47**, 359, 1940.)

Innerkristallines Quellvermögen und Basenaustausch machen den Bentonit brauchbar zum Stabilisator für Suspensionen und Emulsionen, zum Schwebemittel und Verdicker, in einzelnen Fällen auch direkt zum Emulgator. Er kann dadurch in mancher Beziehung Aluminiumstearat, Stärkesole, Alkylzellulosen und alkalisch peptisierte Kaseinsole ersetzen. Beim Vorliegen ganz oder teilweise verseifbarer Stoffe, bei der Emulgierung von fetten Ölen, Alkylharzen, gewissen Phenolharzen, echten Wachsen kann Bentonit einen großen Teil des Emulgators ersetzen, wenn die Emulgierung durch geringe Alkalimengen eingeleitet wurde. Eine alkalische Bentonitpaste emulgiert Bitumen und Asphalt für den Straßenbau. Damit hergestellte Wachspasten für Anstrichzwecke, Politur, Schuhputz usw. erhalten leicht die plastische Konsistenz, scheiden trotz höheren Wassergehaltes kein Wasser aus und ersparen organische Lösemittel. Neben diesen Öl-in-Wasser-Emulsionen können auch bei Wasser-in-Öl-Emulsionen durch Bentonitzusatz einige Eigenschaften verbessert werden. — Nicht verseifbare Stoffe wie Mineralöle, Chlorkautschuk, Vinylpolymerisate usw. können durch alkalische Bentonitpasten allein nicht emulgiert werden. Durch den Zusatz wird aber sowohl an dem hydrophilen Triäthanolamin, Fettalkoholsulfonaten, isobutylnaphthalinsulfosauren Salzen oder am lyophilen Triäthanolaminoleat sowie an den organischen Schutzkolloiden wie Methylzellulose gespart. R. E. Lg.

m) Nahrungsmittelchemie.

Claassen, H.-Stuttgart, **Die praktische Kristallisation des Zuckers.** (Chem. Fabrik **13**, 301, 1940.)

Die Löslichkeit steigt von 0 zu 100° C bei NaCl nur von 37 auf 39 Proz., bei Saccharose von 179 auf 467 Proz. Das bedingt nach Claassen die leichtere Übersättigung der Zuckerlösung. Auch bei Gegenwart von bewegten Kristallkeimen bilden sich bei geringen Übersättigungen schon neue Kristalle. Bei Zucker muß die Übersättigung dazu viel höher steigen.

In den frischen Rübensäften sind 93 bis 95 Proz. Saccharose (berechnet auf Trockenstoff). Der Rest sind Nichtzucker, hauptsächlich organische K-Salze, Betain, Abbaustoffe des Pektins usw. Nach der Auskristallisation von Zucker sinkt dieser in der Melasse auf 55 bis 60 Proz. — Im Gegensatz, z. B. zu den Meeressalzen, kristallisiert der Zucker in reinen Kristallen aus. Nur bei sehr unreinen Sirupen können Bestandteile desselben eingeschlossen werden. Kleine Mengen von Salzen erniedrigen, große erhöhen die Löslichkeit des Zuckers. Deshalb muß die „Sättigungszahl" eingeführt werden, welche angibt, wieviel mehr Zucker in gesättigten Sirupen gelöst ist als in reiner Zuckerlösung. Der höhere Betrag wird gedeutet durch Bildung von Komplexsalzen der Saccharose mit den organischen K-Salzen.

Je höher die Viskosität, desto langsamer erfolgt die Diffusion durch die den Kristallkeimen anhaftende Grenzschicht. Die Viskosität steigt mit der Komplexsalzbildung. Deshalb ist der Restsirup (die Melasse) unkristallisierbar.

Für die Ausbildung größerer Kristalle ist es günstig, daß auch größere Kristalle wegen der hohen Viskosität schweben bleiben. Aber wegen dieses Nichtabsetzens wird ein kontinuierlicher Betrieb unmöglich. Man muß stufenweise auskristallisieren lassen und abzentrifugieren. Sonst würde eine unbewegliche steife Masse entstehen. Ein „kritischer Punkt" wird erreicht, wenn die organischen K-Salze sich so anreichern, daß alle Saccharose als Komplex gebunden und damit unkristallisierbar geworden ist. R. E. Lg.

o) Filtrieren, Klären, Schlämmen, Staubbindung, Zerkleinern, Rauchfrage.

Greiner, J., **Schwingungsforschung.** (Rdsch. Dtsch. Technik **20**, Nr. 40, 3, 1940.)

Bericht über die Verbesserungen an den Schwingmaschinen zum Transport, der Entwässerung, Verdichtung, Trennung von Schüttgütern usw., welche H. Heymann-Darmstadt gelungen sind. Er fand, daß bei der fließenden und rückstandfreien Beförderung von Frischtorf die Schwingungsrichtung eine größere Bedeutung hat wie die Frequenz. Gibt man Frischtorf zum Zwecke der Entwässerung auf die bisherige einvektorielle Schwingungsmaschine, so erfolgt keine Entwässerung. Wird er dagegen in der Zeiteinheit 3 oder mehr Schwingungsimpulsen verschiedener Art ausgesetzt, so wird die Zelle zerstört, so daß die kapillar gebundene Flüssigkeit mit den feinsten

Bestandteilen als Schlamm abgeschieden wird. Aus letzterem läßt sich Aktivkohle, wahrscheinlich auch Isolier- und Dämmstoff gewinnen. Der entschlammte Torf verläßt die Maschine als plastische, homogene Masse, welche mit mechanischen Mitteln entwässert werden kann.

Mittels der „tönenden Platte", d. h. einer elastischen Platte, die mittels mehrerer Impulse zu Grund- und Oberschwingungen erregt wird, kann man Schlamme und Pasten mit großer innerer Zähigkeit innerhalb weniger Sekunden derart beeinflussen, daß die großen Klumpen auseinanderfließen und die Platte kontinuierlich als dünner Kuchen verlassen.

R. E. Lg.

q) Kunststoffe.

Anonym, **Die Bedeutung der Kunststoffe für das Textilgebiet.** (Klepzigs Textil-Z. **43**, 646, 1940.)

Vulkanfiber für Textilmaschinenteile. Wasserenthärtung mit Kunstharzaustauschern. Faserherstellung aus thermoplastischen Hochpolymeren (Pe-Ce-Faser, Synthofil aus Polivinylalkohol, kombinierte Fäden aus Polymerisat-Kunststoffen und Zelluloseglykolsäuren). Polyvinylchlorid und Polyakrylate in der Herstellung von Appreturen für gesteifte Wäschestücke. Oppanol und Mipolam für Auskleidungen, Folien u. dgl. Oppanol enthaltende Tromipaste zum Austausch von Leinöl. Plextole (Polyakrylate) und Pioloforme (Polyvinyle) zur Hochveredlung und wasserdichten Imprägnierung. Polyviol oder Vinarol ist ein treibstoffestes Schlichtemittel auf Polivinylalkohol-Basis. Pr.

Bücherbesprechungen.

Die Weltraumstrahlung (kosmische Strahlung) und ihre biologische Wirkung. Von Priv.-Doz. Dr. J. Eugster-Zürich und Prof. Dr. F. Hess-New York. 200 Seiten mit 56 Abbildungen. (Zürich-Leipzig 1940, Orell Füssli.) Preis RM 6.—, geb. RM 7.50.

Hess, der vor 30 Jahren die kosmische Strahlung sicherstellte, würdigt in durchaus sachlicher Weise auch die Verdienste derer, die vor ihm eine solche Strahlung vermuteten. Ihre Physik, die in der Hauptsache von Hess dargestellt wird, erfährt eine Ergänzung im Schlußwort von Eugster. Die liest sich dort, wo von Mechanismus der Umwandlung von Materie in Energie und umgekehrt gesprochen wird, wie ein Märchen. Aber es sind Debye und andere große Forscher, die hier Milliarden Volt, die Möglichkeit einer Welt, in der die Atomkerne negativ sind, usw. in Rechnung setzen.

Daß die kosmische Strahlung Wirkungen auf Bakterien, Pflanzen, Drosophilen und Kaninchen hat, ist durch die Versuche von Eugster, die teilweise bis zu 3 Jahren an einem Objekt dauerten, grundsätzlich sichergestellt. Bei der normalen Zelle zeigt sich in der Hauptsache eine Wachstumshemmung. Eine Stimulierung kann aber vorhergehen. Bei der Tumorzelle herrscht letztere vor. Das Quantitative bedarf noch weiterer Bearbeitung, zu der dieses Buch die Grundlage gibt. R.E.Liesegang (Frankfurt a.M.).

Kunststofftagung, Diskussionsbericht Nr. 131 der Eidgen. Materialprüfungs- und Versuchsanstalt. Herausgegeben von P. Schläpfer. 66 Seiten mit 116 Abbildungen und 12 Tabellen. (Zürich 1940.) Ohne Preisangabe.

Das vorliegende Heft enthält einen Bericht über die im April 1940 an der ETH Zürich stattgefundene Diskussionstagung, die Untersuchungen dielektrischer, mechanischer und struktureller Art an Phenoplasten und Anilinharzen betrifft. Die Vortragenden sind H. Stäger, W. Siegfried, R. Sänger und G. O. Grimm. Die Herausgabe hat P. Schläpfer übernommen.

Das erste Referat von H. Stäger befaßt sich mit dem Aufbau und Gefüge von Phenoplasten. Es werden dabei sehr interessante Untersuchungen von gequollenen Dünnschliffen im polarisierten Licht mitgeteilt, die zu neuen Folgerungen über den Aufbau der Harze führen und deren Auswirkung auf das Verständnis der Kriechstromfestigkeit besprochen wird. Im zweiten Referat behandelt W. Siegfried von diesem neuen Gesichtspunkte aus die Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften vom Gefüge. Es folgt ein Referat von R. Sänger, das den dielektrischen Eigenschaften der Phenoplaste gewidmet ist, und in dem die Theorie der molekularen Dipole auf Phenoplaste angewendet wird. Schließlich folgt noch ein Bericht von G. O. Grimm, der der Verbesserung der mechanischen Prüfmethoden und der Besprechung einiger mit Hilfe der verbesserten Methoden gewonnener Ergebnisse gilt.

Es ist erfreulich und interessant, wie die systematische Erforschung der Zusammenhänge zwischen Struktur und physikalischen Eigenschaften immer mehr auch bei Behandlung technischer Fragen an Wertschätzung gewinnt. Zweifellos wird dies der einzige Weg sein, auf dem man über das rein empirisch Erreichbare hinaus weitere Fortschritte bei der Entwicklung von neuen Werkstoffen mit bestimmten geforderten Eigenschaften erzielen wird. In dieser Meinung wird man beim Lesen der am Schluß abgedruckten Diskussion noch bestärkt.

Man muß dem Herausgeber dankbar sein, daß er durch den Bericht die Kenntnis des Vorgebrachten auch den übrigen Fachkollegen ermöglicht, zumal die Teilnahme an der Tagung sich ausschließlich auf Schweizer Kreise beschränkt hat.

F. H. Müller (Leipzig).

Neue Physik auf Grundlage der klassischen. Von P. Leiri. 100 Seiten mit 3 Abbildungen und 1 Tabelle. (Helsinki 1940.) Ohne Preisangabe.

In der vorliegenden Schrift versucht der Verf., wie er in seinem Vorwort selbst sagt, die „unverständlichen und deshalb nicht annehmbaren" Theorien der modernen Physik des letzten Jahrzehntes „begrifflich annehmbar" darzustellen, ähnlich der „durch Klarheit und logische Einfachheit ausgezeichneten klassischen Physik".

Der Verf., nach eigener Angabe kein „Mann vom Fach", sondern ein „gebildeter Laie", setzt sich mit seinen Darlegungen durchaus im Gegensatz zu den heute allgemein anerkannten und auf Grund von Experimenten gesicherten Gesetzen der allgemeinen Quantenmechanik sowie zu den neueren Vorstellungen über den Kernaufbau. F. H. Müller (Leipzig).

The transverse reactions of plants. Von Georg Borgström-Lund, Botan. Labor. 230 Seiten mit 58 Abbildungen (Lund 1940, C. W. K. Gleerup.) Ohne Preisangabe.

Neben der Bewegung des Wassers und der gelösten Stoffe in der Pflanze von unten nach oben und umgekehrt, ist die Querwanderung bisher viel zu wenig beachtet worden. Borgström wurde auf dieses

Gebiet gelenkt durch die Beobachtung, daß durch die narkotische Wirkung von Äthylengas die Querwanderung von Auxinen befördert wird. Er ging dann auf die Suche nach anderen Chemikalien. Auch kurzwelliges Licht, zu hohe oder zu niedere Temperatur usw. können in diesem Sinne wirken. In der Bewegungsrichtung des Auxins strecken sich die Zellen (wahrscheinlich, weil nach Strugger der Transport in der Pflanze entlang den Zellwänden erfolgt). Querwanderung führt also zur Zellverdickung, statt zur Streckung. Auch das Wasser und andere gelöste Stoffe können quer gelenkt werden. Es sind wohl nur wenige Geschehnisse im Pflanzenleben, deren mögliche Beeinflussung durch die Querwanderung Borgström nicht heranzieht.

Daneben stehen natürlich die Auxinwirkungen im Vordergrund. Ein Einfluß auf den osmotischen Druck der Zelle wird vermutet; aber es ist noch zu wenig davon bekannt. Bei der Wasseraufnahme der Wurzeln aus dem Boden neigt Borgström (mit Heyl 1933, Speidel 1939) zu einer vitalen Deutung. Was die Auxinproduktion und den Quertransport fördert, soll auch den Wassertransport fördern.

R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Galenische Pharmazie. Von Dr. W. Brandrup. („Die Lehrapotheke". Herausgegeben von Prof. Dr. K. H. Bauer, Bd. 4.) IV, 55 Seiten. (Dresden und Leipzig 1940, Verlag Theodor Steinkopff.) Preis kart. RM 2.80.

Die Herstellung und Prüfung der galenischen Präparate des D. A. B. 6 ist fast unverändert aus der 5. Ausgabe übernommen worden, wenn man von der Herstellung der Trockenextrakte absieht. Seit den letzten Jahren ist in Deutschland die galenische Pharmazie aus der Erstarrung gelöst worden; die Apparaturen zur Herstellung galenischer Präparate sind weitgehend modernisiert worden. Auch über die zweckmäßige Herstellungsform, die Haltbarkeit bzw. Veränderung einzelner Inhaltsstoffe sind viele neue Erkenntnisse gewonnen worden. Man hat auch in Deutschland begonnen, mit exakten wissenschaftlichen Methoden die einzelnen Präparate des D. A. B. nachzuprüfen. So gelangte man zu der Erkenntnis, daß verschiedene Arzneibuchpräparate in ihrer Herstellungsweise verändert werden müssen. Es besteht zur Zeit eine Diskrepanz zwischen den Präparaten des D. A. B. und den nach modernen wissenschaftlichen Gesichtspunkten bereiteten Produkten.

Das Buch von Brandrup über Galenische Pharmazie ist ein Spiegelbild dieses Zustandes. Pädagogisch ist es heute noch äußerst schwierig, den lernenden Pharmazeuten an Hand des Deutschen Arzneibuches in das Gebiet der Galenik einzuführen. Es ist das Verdienst des Verf., mit seinem Buch bei den jungen Pharmazeuten Interesse für galenische Präparate geweckt und ihnen viele wichtige Anregungen bei den täglichen Laboratoriumsarbeiten gegeben zu haben. Aber erst bei Vorliegen eines neuen Deutschen Arzneibuches, in dem die modernen Erkenntnisse über Galenika Berücksichtigung gefunden haben, wird es leichter sein, einen in jeder Hinsicht pädagogisch einwandfreien Leitfaden herauszugeben. Bis dahin bedarf es noch einer intensiven wissenschaftlichen Arbeit.

H. Wojahn (Kiel).

Patent-Teil.

Berichte über Neuerungen auf dem Gebiet der Keramik. II. Die Verbindung keramischer Körper mit Metall und Glas.*)

(Ein Überblick über im Jahre 1939 bekannt gewordene Patente.)

Von W. Funk (Meißen).

(Eingegangen am 25. Oktober 1940)

Ein neueres Grenzgebiet der keramischen Technik ist die Herstellung von Verbindungen zwischen Bauteilen aus keramischem Werkstoff und solchen aus Metall oder Glas. Diese Verbindungen sind vor allem in der Hochfrequenztechnik von Bedeutung, denn von der Art der Verbindung isolierender und elektrisch leitender Teile hängen in hohem Maße die elektrischen Eigenschaften (Kapazität, Verlustfaktor) sowie die mechanische und elektrische Unveränderlichkeit der betreffenden Teile ab.

Abgesehen von den Verbindungen zwischen keramischen Körpern und Metallteilen, die auf rein mechanischem Wege vorgenommen werden (Verschrauben, Vernieten, Verlappen, Kaltpressen, Aufschrumpfen usw.) gibt es noch eine Reihe anderer Verfahren, mit denen eine weit innigere Verbindung des keramischen Werkstoffs mit Metall erzielt werden kann und mittels deren es vor allem auch möglich ist, schädliche Luftzwischenschichten zwischen dem keramischen Körper und dem Metall gänzlich zu vermeiden. Eine wichtige und zuverlässige Verbindungsweise dieser Art ist das Einbrennen von Metallbelägen. Diesem Zwecke dient ein neueres Verfahren der Siemens-Schuckertwerke Akt.-Ges., Berlin-Siemensstadt[1]), die festhaftende Metallüberzüge auf keramischen Körpern dadurch herstellt, daß diese zunächst auf die Schmelztemperatur des Überzugsmetalles erhitzt werden, worauf das letztere unmittelbar darnach mittels des Metallspritzverfahrens aufgetragen wird.

Die Steatit-Magnesia Akt.-Ges., Berlin-Pankow[2]) stellt ein Gemisch aus schwer oxydierbaren Metallen, wie Silber, mit einem Harz her, das unter 200° härt- und kondensierbar ist, bringt dieses Gemisch auf die keramischen Isolierkörper und erhitzt nach dem Auftragen bis zur Erhärtung des Harzes.

Die General Electric Co., Ltd., London[3]) benutzt für den gleichen Zweck eine Paste aus Metallpulver und 0,1—4 Proz. feingemahlenen sauren Oxyden, wie B_2O_3, P_2O_5, ZrO_2 oder SiO_2, die sowohl zum Auftragen auf keramische Isolierstoffe als auch auf Glas geeignet ist. Ein anderes Verfahren zur Her-

*) I. Teil: Feuerfeste Isoliersteine s. Kolloid-Z. 93, 127 (1940).

[1]) Brit. P. 508014.

[2]) Brit. P. 490232.

[3]) Ind. P. 25876; Brit. P. 502273 (übertr. von Patent-Treuhand-Ges. für elektrische Glühlampen m. b. H.).

stellung metallischer Überzüge auf Glas, das bei dieser Gelegenheit erwähnt werden soll, ist das der Corning Glass Works[4]) (übertragen von Rowland D. Smith), Corning, N. J., USA., die ein Metall oder eine Legierung benutzen, deren Schmelzpunkt höher liegt als der des Glases, aber 1500° nicht überschreiten darf. Das Glas wird auf eine Temperatur vorerhitzt, die unter dem Erweichungspunkt des Glases, demnach auch unter dem Schmelzpunkt des Metalls liegt, und dann in geschmolzenes Metall, z. B. Kupfer oder Aluminium, getaucht, wobei sich auf dem Glase ein dünnes Metallhäutchen niederschlägt. Hierbei ist es zweckmäßig, in einer nicht oxydierend wirkenden Atmosphäre zu arbeiten.

Auf den eingebrannten Metallbelag können nun Metallteile angelötet werden, entweder unmittelbar oder nach vorheriger Verstärkung auf galvanischem Wege oder durch das Spritzverfahren. Wird bei diesen elektrisch verlustfreien Verbindungen durch Lötung Weichlot verwendet, so ist die Hitzebeständigkeit der Verbindungen eine begrenzte. Deshalb benutzt man bei der Herstellung von Bauteilen für die Hochfrequenztechnik in neuerer Zeit auch Verfahren, bei denen Spezialmetalle bei sehr hoher Temperatur im Vakuum aufgesintert und zur Verbindung Hartlote verwendet werden, um die Dichtigkeit und Hitzebeständigkeit dieser Verbindungen zu erhöhen. Eine weitere Art der Verbindung der keramischen Körper und zugehörigen Metallteile besteht darin, daß man auf die Oberfläche der ersteren unmittelbar ein Metall oder Metallgemisch aufschmilzt, dem gewisse Stoffe zugesetzt werden. Zu der soeben kurz erläuterten Gruppe von Verfahren gehören folgende: Zur vakuumdichten Verbindung keramischer Gegenstände miteinander oder mit metallischen Gegenständen benutzt die Neue Telefon-Gesellschaft m. b. H., Berlin[5]), ein Hartlot, wobei der keramische Gegenstand vor dem Löten auf über 300° vorgewärmt und während des Prozesses auf dieser Temperatur gehalten wird. Die vorgewärmten miteinander zu vereinigenden Teile können in flüssiges Metall, z. B. Silber mit Zusatz von 1—10 Proz. Kupfer, getaucht werden, das die Eigenschaft hat, den keramischen Stoff zu benetzen.

Nach dem Verfahren der Telefunken Ges. für drahtlose Telegraphie m. b. H., Berlin[6]) wird zur Erzielung einer gasdichten Verbindung zwischen einem keramischen Körper und Metall ein Metallpulver, z. B. Wolfram, bei einer Temperatur auf den keramischen Körper aufgesintert, die zwischen dem Schmelzpunkt des am niedrigsten schmelzenden Eutektikums der keramischen Masse und dem des keramischen Körpers liegt. Auf den so vorbereiteten keramischen Körper wird der Metallteil mittels eines Lotes befestigt. Beispielsweise wird Wolframpulver auf einen keramischen Körper von der Zusammensetzung 30 Proz. MgO, 61 Proz. SiO_2, 4 Proz. Al_2O_3, 2 Proz. CaO und 3 Proz. MnO_2 bei etwa 1300° aufgesintert, worauf ein aus Nickel und Eisen bestehender Metallkörper an diesen mit reinem Silberlot befestigt wird.

Bei dem Verfahren der Licentia Patent-Verwertungs-Gesellschaft m. b. H., Berlin[7]), wird die vakuumdichte Verbindung zwischen keramischem Stoff und Metall dadurch erreicht, daß man unmittelbar auf die Oberfläche des keramischen Körpers ein Metallgemisch aufschmilzt, das aus Silber, Kupfer, Aluminium als Grundmetall und einem Zusatz von Silizium, Mangan, Bor, Zinn, Lithium, Phosphor besteht und mit der Oberfläche des keramischen Stoffes eine chemische Verbindung eingeht.

Nach Rudolf Scharfnagel, Stuttgart[8]) erfolgt das Verbinden keramischer Körper mit Metall durch Aufschmelzen, wobei als Aufschmelzmetall eine Silber-Kadmiumlegierung oder eine Silber-Kupfer-Kadmiumlegierung oder eine Silber-Kupfer-Eisen-Kadmiumlegierung verwendet wird.

Die Siemens & Halske Akt.-Ges., Berlin-Siemensstadt[9]) erzielt die Verbindung des keramischen Körpers mit dem metallischen dadurch, daß zwischen die zu verbindenden Teile Silberoxyd gebracht und dann auf Temperaturen zwischen 400° und 700° erhitzt wird.

Für die Herstellung einwandfreier hochvakuumdichter Verschmelzungen keramischer Isolierkörper mit Geräteteilen aus Glas sind ähnliche Grundsätze maßgebend wie bei der gut haftender Glasuren auf keramischen Massen. Wie im letzteren Falle das Verhalten der Glasur in bezug auf ihr Spannungsverhältnis sowohl die mechanische Festigkeit als auch die Temperaturwechselbeständigkeit des sie tragenden keramischen Gegenstandes beeinflußt, so muß auch bei der Herstellung haltbarer rissefreier Keramik-Glasverbindungen auf alle diejenigen Faktoren geachtet werden, die zur Erreichung einer solchen von Bedeutung sind. Es hat sich gezeigt, daß poröse Stoffe aus keramischem Material sich stets leichter verschmelzen lassen, da sie infolge ihres Gefüges elastischer sind als dichte, so daß größere Dehnungsunterschiede leichter ausgeglichen werden können. Nach dem Verfahren der Steatit-Magnesia Akt.-Ges., Berlin-Pankow[10]) soll ein keramischer Gegenstand, der auf dem Schmelzwege mit Glas zu verbinden ist, eine Porosität zwischen 10 und 40 Vol.-Proz. aufweisen. Byron E. Cohn, Denver, Col., USA.[11]) bewirkt die Verbindung zwischen keramischem-Isolierstoff und Glas dadurch, daß porige keramische und Glasgegenstände in der Hitze unter Pressen miteinander verschweißt werden.

Durch geeignete Zusammensetzung der Masse des keramischen Körpers ist es aber auch möglich, gasdichte keramische Formstücke herzustellen, die sich hochvakuumdicht mit Glas vereinigen lassen. Hierauf bezieht sich das Verfahren der „Osa" Participations industrielles, Société anonyme, Schweiz (übertragen von: Patent-Treuhand-Ges. für elektr. Glühlampen m. b. H., Deutschland)[12]), nach welchem aus einer Masse aus 20—35 Proz. Berylliumoxyd, 50—65 Proz. Magnesiumoxyd und bis zu 2 Proz. Titandioxyd keramische Körper hergestellt werden, die sich mit weichem Glas verschweißen lassen.

Schrifttum.

Ernst Albers-Schönberg, Hochfrequenz-Keramik (Dresden und Leipzig 1939).
H. Handrek, Die wichtigsten Verbindungsverfahren keramischer Werkstoffe mit Metall und Glas. Ber. Dtsch. keram. Ges. **18**, 539ff. (1937).
Chem. Zbl. **1939** I, Nr. 3, 5, 7 und 25; **1939** II, Nr. 2, 6, 11, 21, 23, 24 und 25.

[4]) USA. P. 2162980.
[5]) Holl. P. 45435.
[6]) Brit. P. 503771.
[7]) Schweiz. P. 202198. Verb. mit DRP. 681728 Kl. 80b.
[8]) DRP. 680064 Kl. 80b in Verbindung mit DRP. 681728 Kl. 80b.
[9]) Schweiz. P. 197524.
[10]) Brit. P. 504177.
[11]) USA. P. 2149133.
[12]) Franz. P. 831688.

Autoren-Register

zur Kolloid-Zeitschrift, Bd. 92 und 93

(1940)

O. = Originalabhandlung, R. = Referat, B. = Bücherbesprechung, P. B. = Patentbesprechung.
Die erste fette Zahl zeigt den Band (**92** oder **93**) an, die zweite die Seitenzahl.

Abderhalden, E., Physiologisches Praktikum 1. Teil: Physiologisch-chemisches Praktikum. B. **92**, 253
— Chemischer Feinbau der Gene in ihrer Beziehung zur Vererbung. R. **92**, 375
— Rasse und Vererbung. R. **92**, 375
— Physiologisches Praktikum 2. Teil: Allgemein physiologisches Praktikum. B. **93**, 256
Akpinar, S., Einbau chemisch definierter Zusätze in Alkalihalogenidkristalle. R. **92**, 373
Albers, D., Beeinflussung der Serumphosphatase durch Ultraviolettlicht und Röntgenstrahlen. R. **93**, 251
Albert, O., und O. Kratky, Ein neues Osmometer mit rascher Gleichgewichtseinstellung. R. **92**, 232
Alburger, J. R., Aluminat-Entwickler. R. **93**, 123
Alexander, A. E., T. Teorell und C. G. Åborg, Filme an der Zwischenfläche flüssig-flüssig. R. **92**, 227
— J., Katalysatoren, Modifikatoren und die Spezifität von Lebensvorgängen. R. **92**, 238
Aliverti, G., und G. Lovera, Die meteorologischen Erscheinungen auf dem Ozean und das elektrische Erdfeld. R. **93**, 120
Allehin, J. P., s. J. N. Friend
Allsopp, A. s. R. D. Preston
Ampt, G. A., s. J. T. Mc Henry
Andrews, A. C., Die physikalische Chemie des Sekalins. Die Elektrophorese und Diffusionskonstante des Prolamins des Roggens. R. **92**, 233
Angelescu, E., Beziehungen zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und dem Dispersionsgrad lyophiler Kolloide. Allgemeine Betrachtungen. O. **92**, 94
— und A. Woinarosky, Beziehungen zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und dem Dispersionsgrad lyophiler Kolloide: Leitfähigkeit von Natrium- und Kaliumpalmitat- und Stearatlösungen in Gegenwart von ortho-Kresol. O. **92**, 99 — in Gegenwart von meta- und para-Kresol. O. **92**, 355 — Die elektrische Leitfähigkeit von Natriumoleatlösungen in Gegenwart isomerer Kresole. O. **93**, 199
Antwerpen, F. J. van, s. H. E. Howe
Appleyard, E. T. G., und J. R. Bristow, Elektrische Leitfähigkeit dünner Quecksilberschichten. R. **93**, 345
Arenz, B., s. W. Schropp
Ardenne, M. v., Analyse des Feinkorns stark und sehr stark belichteter Bromsilberkörner mit dem Universal-Elektronenmikroskop. R. **92**, 244
— Der Objektträger-Vibrator, ein neues Hilfsgerät der Übermikroskopie und Mikroskopie. O. **93**, 158
— K. Endell und U. Hofmann, Untersuchungen feinster Fraktionen von Bentoniten und Tonböden mit dem Universalelektronenmikroskop. R. **93**, 120
Asbach, H. R., s. W. Demann
Asbeck, W. K., s. F. Wachholtz
Aten jr., A. H. W., Künstlich radioaktive Stoffe als Indikatoren. R. **92**, 118
Avsec, D., Ein Verfahren der Reinigung von Schmierölen. R. **93**, 242

Bailey, A. J., Die Chemie des Lignins. R. **92**, 122
Baker, A., und F. L. Usher, Keimgoldsole. R. **93**, 243
Bakos, A., s. E. A. Kocsis
Balarew, D., Der disperse Bau der festen Realkristallsysteme und seine thermodynamische Begründung. O. **92**, 179
Bamann, E., und K. Myrbäck, Die Methoden der Fermentforschung. B. **92**, 379; **93**, 125, 126
Banerjee, B., s. W. Franke
Bank, O., und E. G. Hoskam, Ionenfolgen für die Aufhebung von Komplexsystemen. R. **93**, 122
— s. a. K. G. Bungenberg de Jong
Barber, R. M., Durchlässigkeit von Metallmembranen für zweiatomige Gase. R. **93**, 117
Barker, M. E., Kautschuk für Armeegasmasken. R. **93**, 350
Barnett, A., Verwendung radioaktiver Formen der gewöhnlichen Elemente in der Physiologie. R. **93**, 251
— C. E., s. D. L. Gamble
Barrows, F. L., Zellulosemembranen aus verschiedenen Teilen des Pflanzenreichs. R. **92**, 378
Baukloh, W., Zerstörende Wirkungen von CO und CO-haltigen Gasen. R. **93**, 118
Beazell, J. M., C. R. Schmidt und A. C. Ivy, Verdaulichkeit roher Kartoffelstärke beim Menschen. R. **92**, 118
Becker, W., Bituminöse Schutzanstriche für Bauwerke. R. **92**, 248
— Verfahren zur Verbesserung der Haftfestigkeit bituminöser Bindemittel. P. B. **92**, 382

Beeck, O., A. Wheeler und A. E. Smith, Katalytische Aktivität und Kristallorientierung metallischer Schichten. R. **92**, 370
— s. a. A. E. Smith
Been, J., s. L. Lehrman
Beischer, D., Abscheidungsformen des Eisens bei der thermischen Zersetzung von Eisenpentakarbonyl in Gasphase. R. **93**, 252
Belton, J. W., Wirkung von Salzen auf die Oberflächenspannung von Gelatinelösungen. R. **93**, 346
Benetato, Gr., R. Oprean und M. Munteanu, Einfluß des Alters und gewisser Hormone auf den kolloiden Zustand der Gewebsproteine. R. **93**, 245
Bentley, Ch. F., Verfärbung abgetöteter Zähne. R. **93**, 251
Berger, H., Brand- und Explosionsgefahren der Leichtemtalle. R. **93**, 345
Bergmann, M., und W. H. Stein, Naphthalin-β-Sulfonsäure als ein Reagens auf Aminosäuren. R. **93**, 346
Berndt, W., s. R. Suhrmann
Bhatnagar, S. S., K. G. Mathur und R. Chandra, Aktivierung von Hämatit. R. **93**, 116
Biastoch, K., und U. Hofmann, Röntgenaufnahmen von Koks. R. **93**, 120
Birch-Hirschfeld, L., Die sekretorische Staphylokokken-Proteinase und ihre Beziehung zu den plasmawirksamen Stoffen pyogener Staphylokokken. R. **93**, 122
Bixler, A. L. M., Wirkung der Verdauung auf die Holzstruktur. R. **92**, 122
Blechschmidt, E., Präzisionsmessungen von Kapazitäten, dielektrischen Verlusten und Dielektrizitätskonstanten. B. **92**, 254
Blekkingh, J. J. A., s. E. Cohen
Bock, H., und R. Einsele, Pektine. R. **92**, 377
— s. a. K. Täufel
Bodenbender, H. G., Fortschritte in der Zellwolle-Industrie. R. **92**, 120
Boer, J. H. de, Atomabstände in kleinen Graphitkristallen und die Bindung im Gitter. R. **93**, 347
Bomskov, Ch., und B. Sladovic, Der Thymus als innersekretorisches Organ. R. **93**, 120
Böning, P., Theorie der Isolierstoffe. O. **92**, 136
Borgström, G., The transverse reactions of plants. B. **93**, 354
Bosworth, R. C. L., Adsorption von Essigsäure durch Quecksilber. R. **93**, 345
— Wirkung von CO_2 auf die Oberflächenspannung von Hg. R. **93**, 345
Bowden, F. P., und T. P. Hughes, Der Mechanismus des Gleitens auf Eis und Schnee. R. **92**, 116
— — Die Reibung reiner Metalle und der Einfluß absorbierter Gase. R. **92**, 116
Brabant, H., Ausscheidung des Wismut durch Nieren und Speicheldrüsen. R. **92**, 118
Bradlay, C. E., Latexvulkanisation. R. **92**, 246
Brandrup, W., Galenische Pharmazie. B. **93**, 355
Bredt, H., und L. Stadler, Das Gewebsbild des kleinen Kreislaufes bei entzündlichen Herzfehlern und seine Bedeutung für das klinische Krankheitsbild. R. **93**, 248
Brennecke, E., Schwefelwasserstoff als Reagens in der quantitativen Analyse. B. **93**, 125
Brenner, H., Paläophysiologische Untersuchungen an der fossilen Muskulatur aus der eozänen Braunkohle des Geiseltales bei Halle-Saale. R. **92**, 238
Brentano, W., s. K. H. Meyer
Brewig, A., Auslösung leichter Wasserdurchlässigkeit an Wurzeln von Viscia faba. R. **92**, 239
Brieghel-Müller, A., Entwicklung und jetziger Stand der Theorie der Filtration von Suspensionen. O. **92**, 285
— Filtrationsuntersuchungen. O. **93**, 297
Brill, R., und F. Rieder, Untersuchung adsorbierter Seifenschichten mittels Elektronenbeugung. R. **93**, 117
Bristow, J. R., s. E. T. G. Appleyard
Brock, N., H. Druckrey und H. Herken, Der Gewebestoffwechsel nach Schädigung und physiologischer Erregung. R. **92**, 235
— — — Glykolyse. R. **92**, 238
— — und H. Hamperl, Wirkungsweise kanzerogener Substanzen. R. **93**, 250
Browning, B. L., s. L. E. Simerl
Buchman, W., und K. G. Zimmer, Stellung der mutationsauslösenden Wirkung der Röntgenstrahlen durch Einbringung schweratomiger Salze in den Organismus. R. **92**, 375
Bugyi, Bl., Reinheitsprüfung der histologischen Farbstoffe. R. **92**, 252
Bülthuis, G., Welche Bakteriengruppen wirken auf Typhusbazillen antagonistisch? R. **93**, 249
Bungenberg de Jong, H. G., und O. Bank, Mechanismus der Farbstoffaufnahme. R. **92**, 118; **93**, 120
— — und E. G. Hoskam, Morphologische Studien an Komplexkoazervaten. R. **93**, 121
Bunting, E. N., Die Kristallstruktur von Chinaware. R. **92**, 243
Burkholder, P. R., Entstehung von Wuchsstoffen durch Bakterien in Nährböden, welche spezifische organische oder anorganische Stickstoffverbindungen enthalten. R. **93**, 251
Burström, H., Rolle des Mangans bei der Nitratassimilation. R. **92**, 117
Buswell, A. M., Biologische Verfahren zur Abfallbehandlung. R. **92**, 250
Butt, H. R., und A. Keys, Osmometrische Studie über Gummiarabikumlösungen, die für intravenöse Injektionen benützt werden. R. **93**, 245
Buza, L. v., Virulenz des Milzbrandbazillus. R. **93**, 249
Bygdén, A., s. N. Sundius

Calla, Th. M. Mc, Verhalten der Leguminosenbakterien in Beziehung zum austauschbaren Ca- und H-Ion des kolloiden Bodenanteils. R. **92**, 236
Campbell, W. E., und U. B. Thomas, Elektrolytische Reduktion als Untersuchungsverfahren für Filme und Metalloberflächen. R. **93**, 345
Carey, E. J., Liesegang- und Muskeldruckwellen. R. **92**, 235
Carswell, T. S., und I. Hatfield, Pentachlorphenol für die Holzkonservierung. R. **92**, 246
Cauer, H., Öl- und ölartige Bestandteile der Luft. R. **92**, 240
Celebi, M., Umwandlung von amorphem Kohlenstoff in die kristalline Form. R. **92**, 373
Chambers, H. H., und A. King, Eine neue Methode zur Messung der Adsorption von Gasen und Dämpfen an festen Oberflächen. R. **92**, 373
Chapman, S., Atmosphärisches Natrium. R. **93**, 120
Chen, T., Die Trypsinwirkung. R. **93**, 251
Christophersen, J., Eine neue Methode zur Isolierung von Mikroorganismen mit Hilfe des Mikromanipulators. R. **93**, 249

Chrzaszcz, T., und J. Kasznica, Anorganische Substanzen als Desinfektionsmittel gegen Schimmelpilze. R. **92**, 117
Chü, P.-C., s. A. Lottermoser
Claassen, H., Die praktische Kristallisation des Zuckers. R. **93**, 353
Clark, G. L., und E. A. Parker, Röntgenbeugungsstudien der Wirkung flüssigen Ammoniaks auf Zellulose und ihre Derivate. R. **92**, 121
— W. G., Elektrische Polarität und Auxintransport. R. **93**, 122
Claude, A., Granuläre Bestandteile von normalen und Tumorzellen. R. **92**, 240
Cockett, A. H., und A. Ferguson, Oberflächenspannung von Wasser und schwerem Wasser. R. **93**, 116
Coe, W. S., Einfluß von Regeneratkautschuk auf den Vulkanisationstemperaturkoeffizienten. R. **92**, 245
Cohen, E., und J. J. A. Blekkingh jr., Einfluß des Dispersitätsgrades auf physikalisch-chemische Konstanten. R. **93**, 118
Conway, E. J., und P. J. Boyle, Mechanismus der Anreicherung von Kalium durch Zellen. R. **92**, 374
Copley, M. J., und R. W. Spence, Kontaktpotential eines Jodfilms auf Wolfram. R. **93**, 117
Corlin, A., Wie im interstellaren Raum größere Teilchen aus kleineren sich bilden können. R. **92**, 373
Corson, B. B., s. V. N. Ipatieff
Culbertson, J. L., und A. Dunbar, Dichten feiner Pulver. R. **92**, 371
— und M. K. Weber, Dichten feiner Pulver. R. **92**, 371
Cully, C. R. Mc, s. L. Friedman
Curwen, M. D., Nylon in England. R. **92**, 378
Czetsch, H. v., und F. Schmidt, Salben und Salbengrundlagen. B. **92**, 381

Daewes, K., Untersuchung altdeutscher Eisenteile. R. **92**, 376
Dahl, O., Ein Elektrodialyse-Elektrophorese-Apparat für präparative kolloidchemische Zwecke. O. **92**, 70
Danielli, J. F., s. D. L. Fox
David, E., Deutung der Anomalien der optischen Konstanten dünner Metallschichten. R. **92**, 370
— Lichtstreuung an dünnen Metallschichten. R. **92**, 370
Davis, R. B., s. J. W. Iliff
Dawihl, W., und W. Rix, Die Festigkeitssteigerung von Quarzglas durch Temperaturerhöhung. R. **93**, 123
Daxer, H., und F. Stellwaag, Aktivierung geringer Mengen Darmgifte durch Zusätze. R. **93**, 253
Deatherage, F. E., und H. A. Mattill, Antioxydantien und die Autoxydation von Fetten. Autoxydation von Ölsäure, Methyloleat, Oleylalkohol und cis-9-Oktadecen. R. **92**, 233
Delbrück, M., Adsorption von Bakteriophagen unter verschiedenen physiologischen Bedingungen des Wirtes. R. **92**, 237
— Wachstum der Bakteriophagen und Lyse des Wirtes. R. **92**, 237
Delmonte, J., Beständigkeit der physikalischen Eigenschaften plastischer Massen. R. **92**, 378
Delorme, Verwendungsmöglichkeiten der Proteine in der Fabrikation plastischer Massen. R. **92**, 378
Demann, W., und H. R. Asbach, Chemische Wirkung des Ultraschalls. R. **93**, 346
Dervichian, D. G., und M. Joly, Punkte homogener Umwandlung monomolekularer Schichten. R. **92**, 226
— — Umwandlungen höherer Ordnung in monomolekularen Schichten. R. **92**, 226
Döring, H., Eine neue Methode für die Bestimmung der Kupferamminviskosität von Zellstoffen. R. **92**, 246
— Photosensibilisierung der Gene? R. **93**, 122
Druckrey, H., s. N. Brock
Dunbar, A., s. J. L. Culbertson

Ebert, H., Wärmeausdehnung fester und flüssiger Stoffe. R. **92**, 380
Ecker, H., Das Absorptionsspektrum reversibler Polymerisate aus Chinolinfarbstoffen. O. **92**, 35
Edge, S. R. H., und V. G. W. Harrison, Prüfungen auf Leimfestigkeit. R. **92**, 234
Eibl, K., Lipophanerose der Plastiden von Spirogyra durch K-Oleat und andere Seifen. R. **93**, 246
Einsele, R., s. H. Bock
Eitel, W., Die hydrothermische Aufnahme des Wassers in den Silikaten, besonders in Gläsern. R. **93**, 243
Ekwall, P., Konstitution verdünnter Seifenlösungen: Theorie der Hydrolyse. O. **92**, 141
Ellis, L. B., und J. M. Foulkner, Zirkulationswirkungen intravenöser Injektionen von 50proz. Dextrose- und Sukroselösungen bei Patienten mit Herzkrankheiten. R. **92**, 236
Elöd, E., H. Nowotny und H. Zahn, Reaktionen der Wollfaser und deren Veränderungen im Feinbau. R. **93**, 346
— und G. Schmitt, Die Quellung von Zellulosehydraten in Gegenwart von Proteinsubstanzen. O. **92**, 105
— H. Nowotny und H. Zahn, Aufbau der Wolle und ihre Reaktionsfähigkeit. O. **93**, 50
Elvegård, E., und G. Sjöstedt, Halogensilberfilme aus Hydratzellulose. R. **92**, 243
Endell, K., und H. Hellbrügge, Einfluß des Ionenradius und der Wertigkeit der Kationen auf den Flüssigkeitsgrad von Silikatschmelzen. R. **92**, 244
— s. a. M. v. Ardenne
Engel, W., s. K. Heß
Erbslöh, Herstellung von Emulsionen mit Hilfe von Aktivbentonit. R. **93**, 353
Ernst, H., s. H. Marquardt
Eucken, A., und W. Hunsmann, Kalorimetrische Untersuchungen der physikalischen und aktivierten Adsorption des Wasserstoffs an Nickel. R. **92**, 115
Eugster, J., und F. Heß, Die Weltraumstrahlung (kosmische Strahlung) und ihre biologische Wirkung. B. **93**, 354

Fahr, A., s. F. Heim
Falsa, W., G. Eberhard und der photographische Eberhardeffekt. R. **92**, 119
Feitknecht, W., Laminardisperse Hydroxyde und basische Salze zweiwertiger Metalle. O. **92**, 257; **93**, 66
Fenner, E., Herstellung dünner Metallfolien. R. **92**, 116
Ferber, E., und H. Luther, Die quantitative Analyse der gasförmigen Paraffinkohlenwasserstoffe durch Adsorption und Desorption. R. **92**, 232
Ferguson, A., s. A. H. Cockett
— R. H., s. R. D. Vold

Fichter, Anwendung der chromatographischen Adsorptionsanalyse in der Pharmazie. R. **93**, 124
Finch, G. I., und E. J. Whitmore, Wachstum von Kristallen auf Kalzitoberflächen. R. **93**, 347
Findeisen, W., Entstehung der Gewitterelektrizität. R. **93**, 347
Fink, L., Photographische Meßtechnik. B. **92**, 380
Fischer, E. J., Triäthanolamin und andere Äthanolamine. B. **93**, 127
— G., s. W. Seck
— H., und A. Stern, Pyrrolfarbstoffe. B. **93**, 254
Fisher, H. L., Die Vulkanisation von Kautschuk. R. **92**, 120, 244; **93**, 123
Flaherty, F. O., s. J. H. Highberger
Florstadt, H., und R. Pohlmann, Die perkutane Applikation von Medikamenten durch Ultraschall. R. **92**, 237
Focke, A. B., s. G. K. Hartmann
Foulkner, J. M., s. L. B. Ellis
Fox, D. L., und J. F. Danielli, Einmoleküllagen von Karotinoiden. R. **92**, 226
Franceson, A., s. F. Wachholtz
Franke, W., und B. Banerjee, Isolierung von Bakteriendehydrasen. R. **93**, 118
Freitag, Flugstaubbeseitigung bei Staubkohlen-Feuerungen durch Einbau von Elektrofiltern. R. **92**, 241
Freyer, G., s. G. Wiedmann
Frey-Wyssling, A., Der Feinbau der Zellwände. R. **92**, 240
— Zellulosenachweis durch Jod. R. **93**, 253
Fricke, H., und L. E. Jacobson, Eine dielektrische Untersuchung des Gelatine—Wasser-Systems. R. **92**, 116
— und A. Parts, Die dielektrische Absorption und die Dielektrizitätskonstante aliphatischer Aminosäuren. R. **92**, 372
— R., Röntgenuntersuchung von Gitterstörungen R. **93**, 116
Friedman, L., und C. R. Mc Cully, Isolierung von Lignin durch Benzylalkohol. R. **92**, 122
Friend, J. N., und J. P. Allehin, Farbe des Cölestins. R. **92**, 234
— — Blaues Steinsalz. R. **93**, 347
Fritz, F., Witterungsbeständige Leuchtfarben. R. **93**, 252
Frölich, K., Ermittlung des Spannungsverlaufes in Modellen. R. **92**, 234
Frühbrodt, E., und H. Ruska, Bakterienstrukturen, besonders die Bakterienmembran und die Kapsel. R. **93**, 244
Fuhs, H., Der Hautfarbstoff. R. **93**, 245
Fujii-Karekoto, Ritzhärte der Tafelgeschirr- und Fliesenglasuren. R. **93**, 349
Fukumoto, T., s. N. Kameyama
Funck, E., Ersatz von Agar-Agar durch Pektin bei bakteriologischen Arbeiten. R. **92**, 252
Funk, W., Fortschritte der Keramik seit 1926. R. **92**, 243
— Neuerungen auf dem Gebiete der Keramik: Feuerfeste Isoliersteine. P. B. **93**, 127 — Verbindung keramischer Körper mit Metall und Glas. P. B. **93**, 355
Fürth, R., L. S. Ornstein und J. M. W. Milatz, Theorie der Flüssigkeiten. R. **93**, 116
Gabriel, L. G., Bitumenemulsionen. R. **92**, 248
Gamble, D. L., und C. E. Barnett, Streuung im nahen Infrarot. R. **92**, 371
Gärtner, H., Röntgen-Feinstrukturuntersuchungen an Staublungen. R. **92**, 241
Gaubatz, E., Die Emailstaublunge. R. **92**, 376
Gäumann, E., und O. Jaag, Einfluß des Windes auf die pflanzliche Transpiration. R. **93**, 120
Gause, G. F., Ursprung und Erhaltung der optischen Aktivität in der lebenden Masse. R. **92**, 238
Gautheret, R., s. A. Guillermond
Gavack, J. Mc, Hevea Latex großer Teilchengröße. R. **92**, 246
Gavaudan, P. und N., Vergleich der Wirkungsart einiger Stoffe, welche die Karyokinese hemmen. R. **93**, 250
Gehenio, P. M., und B. J. Luyet, Der Absterbemachanismus durch Kälte am Plasmodium von Myxomyceten. R. **92**, 238
Geitler, L., Bau und Wachstum des Zellkerns in Geweben. R. **92**, 375
Genninger, C., s. H. Niklas
Gerke, R. H., Der Temperaturkoeffizient der Vulkanisation. R. **92**, 245
Germer, L. M., und K. H. Storks, Geriebene Filme von Bariumstearat und Stearinsäure. R. **92**, 115
Ghosh, A.-N., s. G.-M. Schwab
Glazunow, A., O. Starosta und V. Vondrasek, Experimenteller Beweis für die sekundäre Ausscheidung der Metalle an der Kathode und bei der Elektrolyse komplexer Salze. R. **92**, 242
Gobelhoff, F., Flockung bei papierbildenden Fasern. R. **92**, 122
Goralewski, G., Klinische und tierexperimentelle Studien zur Frage der Aluminiumstaublunge. R. **92**, 241
Gordon, N. T., F. Seitz und F. Quinlan, Schwärzung von Zinksulfid-Phosphoren. R. **92**, 225
Gösele, K., Lichtelektrisches Verfahren zur Bestimmung der Kornverteilung in Staubluft. R. **92**, 241
Götte, H., Verhalten des Eisen(III)hydroxyds, untersucht nach der Emaniermethode. R. **93**, 244
Graffi, A., und H. Maas, Eignung des Benzpyrens zur fluoreszenzmikroskopischen Untersuchung fett- und lipoidreicher Strukturen in lebenden Zellen und Mikroorganismen. R. **92**, 251
Graham, R. P., s. J. D. Sullivan
Greiling, W., Chemiker kämpfen für Deutschland. B. **92**, 382
Greiner, J., Schwingungsforschung. R. **93**, 353
Grögaard, L., s. G. Jayme
Grün, R., Das Mikroskop als wichtiges Hilfsmittel bei der Herstellung von Hüttenzement. R. **92**, 235
Grützner, E., Ultraschall in der Photochemie. R. **92**, 119
Guillermond, A., und R. Gautheret, Einfluß des p_H auf die Vitalfärbung der Hefe. R. **93**, 253
Günther, P., und L. Holzapfel, Röntgenempfindlichkeit von flüssigem Wasser und Eis. R. **92**, 236
— — Zersetzung von Wasserdampf durch Röntgenstrahlen. R. **92**, 236
— s. a. E. Kielhöfer

Hagen, J., Staublungenerkrankungen durch Erdfarben. R. **93**, 123
Hall G. A., und C. Schwartz, Hygienischer Wert von Natriummetaphosphat beim Geschirrspülen. R. **92**, 377

Haller, R., Struktur des Stärkekornes. R. **93**, 348
Ham, W. R., Diffusion von Wasserstoff durch Nickel und Eisen. R. **92**, 225
Hamaker, H. C., Einfluß der Teilchengröße auf das physikalische Verhalten kolloider Systeme. R. **92**, 228
— Niederschlagsbildung durch Elektrophorese. R. **92**, 228
— und E. J. W. Verwey, Rolle der Kräfte zwischen den Teilchen beim elektrischen Niederschlag und anderen Phänomenen. R. **92**, 228
Hanazima, M., s. U. Nakaya
Hanson, E. A., Einige Eigenschaften des Chlorophylls in Beziehung zu seiner biologischen Funktion. R. **93**, 246
Harlow, I. F., Abfallprobleme eines Chemiewerks. R. **92**, 250
Harms, F., Chemoresistenz anaerober Sporenbildner im Serum. R. **93**, 250
Harris, Ch. A., und C. B. Purves, Verfahren zur Bestimmung der inneren Oberfläche von Zellulose mit Thalliumäthylat. R. **92**, 122
— F., s. G. Krauß
— M., s. A. M. Soonke
Harrison, V. G. W., s. S. R. H. Edge
Härtel, O., Physiologische Studien an Hymenophyllazeen. R. **93**, 121
Hartmann, G. K., und A. B. Focke, Absorption von Ultraschallwellen in Wasser und wässerigen Suspensionen. R. **92**, 116
Hastings, J. D., und E. Rhodes, Einfluß der Variabilität des Kautschuks auf die Vulkanisation. R. **92**, 245
Hatfield, I., s. T. S. Carswell
— M. R., Flüssigkeitsdurchgang durch poröse Kohle. R. **92**, 251
Hauser, E. A., und J. N. Smith, Strukturstudien der Vulkanisation von gestrecktem Kautschuk. R. **92**, 120
Havinga, E., s. J. de Wael
Haward, R. N., Wachstum von Kristallen aus einem Dampfstrom. R. **93**, 116
Hedvall, J. A., P. Wallgren und S. Mansson, Eine neuartige strukturempfindliche photochemische Erscheinung an Kristallen. R. **92**, 373
Heim, F., und A. Fahr, Einfluß verschiedener Narkotika und des Harnstoffs auf die Aktivität der Cholinesterase des Blutes. R. **93**, 250
Hellbrügge, H., s. K. Endell
Henry, J. T. Mc, G. A. Ampt und E. Heymann, Fällung von Bariumsulfat bei Anwesenheit von Ammoniumchlorid. R. **92**, 229
Herbert, W., und H. Ruping, Benzin- und Gasolgewinnung mit Aktivkohle aus den Restgasen der Benzinsynthese nach Fischer-Tropsch-Ruhrchemie. R. **93**, 119
Herčik, F., Wirkung der α-Strahlen auf die Zelle, besonders die Kernreaktion. R. **93**, 246
Hermann, H., B. Hudoffsky, H. Netter und L. Travia, Der spezifische Einfluß der Kohlensäure auf die Sauerstoffbindungskurve des Hämoglobins. R. **93**, 247
Hermans, J. J., Einfluß eines Wechselfeldes auf die Koagulationsgeschwindigkeit: Negative Silberjodidsole. Wolframsäuresole. R. **93**, 118
Herrmann, E., s. F. Hüttig
Herzberg, K., und A. Thelen, Nachweis und Vermehrungsvorgang des Virus des Shope'schen Kaninchenfibrins. R. **93**, 347
Herzog, R., Ausbreitung aliphatischer Kohlenwasserstoffe auf festen Oberflächen. R. **92**, 227
Hettche, H. O., und H. Münch, Kieselsäurenährböden zur Stuhluntersuchung. R. **93**, 249
Heß, F., s. J. Eugster
— K., Entwicklung der pflanzlichen Zellwand. R. **93**, 348
— und W. Engel, Pektin als Wandbestandteil bei der Autogenese des Baumwollhaares. R. **93**, 348
Heyden, Jahrbuch 1939. B. **92**, 382
Hiedemann, E., Schallabsorption in feuchter und nebelhaltiger Luft. R. **92**, 241
Highberger, J. H., Der isoelektrische Punkt des Kollagens. R. **92**, 120
— F. O. Flaherty und J. S. Salgedo, Formaldehydgerbung in Beziehung zu der Konstitution des Kollagens. R. **92**, 120
— und H. J. Kersten, Gleichheit der Röntgendiagramme von gegerbten und mechanisch deformierten Kollagenfasern. R. **92**, 120
Higuti, J., Adsorption von Gasen und Dämpfen durch Titangel. R. **93**, 242
Hill, J. B., Abfallprobleme in der Erdölindustrie. R. **92**, 249
Hilsch, R., Die optische Absorption supraleitender Zinnschichten. R. **92**, 116
— Eine Nebelkammer für Vorlesungsversuche. R. **92**, 116
Hintenberger, H., Sekundärelektronenemission und Aufladeerscheinungen an Isolatoren. R. **92**, 229
Hintzsche, E., Ascheverteilung in der normalen Aortenwand. R. **92**, 251
— Verteilung anorganischer Stoffe im Nervengewebe. R. **92**, 251
Hirata, H., H. Koto und M. Hara, Wirkung fremder Metallionen auf die innere Struktur elektrisch niedergeschlagener Metalle. R. **93**, 123
Hoaglund, R., s. P. R. Stout
Hobohm, K. O., Anreicherung von Maul- und Klauenseuchevirus aus infektiösem Serum durch Fällung mit Azeton und mit Ammoniumsulfat. R. **93**, 250
Hock, H., Probleme der Braunkohlenpetrographie. R. **92**, 373
Hodge, W. W., Abfallprobleme der Eisen- und Stahlindustrien. R. **92**, 242
Höfler, K., Die Protoplasmatik der Diatomeen. R. **92**, 238
— Kappenplasmolyse und Ionenantagonismus. R. **92**, 118
— Salzquellung des Protoplasmas und Ionenantagonismus. R. **93**, 247
Hofmann, A., Kristallchemie des Kohlenstoffs. R. **92**, 234
— U., s. K. Biastoch
Hofmeister, L., Permeabilität vital gefärbter Pflanzenzellen. R. **92**, 252
Holbourn, A. H. S., Herstellung sehr feiner Quarzfäden. R. **92**, 227
Holland, H. C., Einfluß organischer Verbindungen bei der Chromgerbung. R. **93**, 123
Hollborn, W., Erfahrungen mit dem Kieselsäurenährboden bei der Keimzahlbestimmung im Wasser. R. **93**, 249

Holleman, A. F., Lehrbuch der organischen Chemie. B. **93**, 125
Holota, J., s. A. Janke
Holtz, P., Die gebundene Askorbinsäure tierischer Gewebe. R. **92**, 119
Holzapfel, L., p_H-Änderungen in röntgenbestrahlten Polyakrylsäurelösungen. R. **92**, 312
— s. a. P. Günther
Holzberger, J. H., Herstellung von transparentem Papier. R. **92**, 122
Hölzl, H., Der Keimgehalt des Schnees. R. **93**, 249
Hoover, C. R., Behandlung von Abwässern aus der Textilindustrie. R. **92**, 250
Hopper, V. D., s. T. H. Laby
Horn, L., und G. Masing, Keimbildung in Metallschmelzen. R. **93**, 349
Hosemann, R., Röntgenographische Untersuchung des hochdispersen Verteilungszustandes in einem Faserstoff. R. **93**, 352
Hoskam, E. G., s. O. Bank
Houska, H., Protoplasmatische Anatomie der Küchenzwiebel. R. **92**, 239
Houwink, R., Chemie und Technologie der Kunststoffe. B. **92**, 125
Howe, H. E., und F. J. van Antwerpen, Nutzbarmachung industrieller Abfallstoffe. R. **92**, 250
Hübner, W., Nährstoffgehalt der mecklenburgischen Böden und seine Abhängigkeit vom geologischen Untergrund und Klima. R. **93**, 347
Hückel, W., Theoretische Grundlagen der organischen Chemie. B. **93**, 253
Hudemann, S., Thrombinwirkung und Fibrinolyse in gereinigten Gerinnungssystemen. O. **92**, 189
Hudoffsky, B., s. H. Hermann
Hughes, T. P., s. F. P. Bowden
Hunsmann, W., s. A. Eucken
Huntenburg, W., Chemie der organischen Kunststoffe. B. **92**, 255
Hurst, H., Permeabilität der Oberhaut von Insekten. R. **92**, 236
Husemann, E., Konstitution von Holzpolyosen. R. **92**, 230
— Konstitution von Salepmannan. R. **92**, 231
Hüttig, F., und E. Herrmann, Vorgänge, welche in einem Kaolin bei allmählich ansteigender Erhitzung in Gegenwart von Luft und anderen Fremdgasen stattfinden. O. **92**, 9

Iliff, J. W., und R. B. Davis, Das Abblättern von Hausanstrichfarben unter Feuchtigkeitseinfluß. R. **92**, 249
— — Das Abblättern von Innenanstrichfarben unter Feuchtigkeitseinfluß. R. **92**, 249
Ingmanson, J. H., s. A. R. Kemp
Innes, D. A. Mc, s. L. G. Longsworth
Ipatieff, V. N., B. B. Corson und J. D. Kurbatov, Hydrierende Katalysatoren aus Gemischen von Kupfer- und Chromoxyd. R. **93**, 242

Jaag, O., s. E. Gäumann
Jacobson, L. E., s. H. Fricke
Jakobi, K., und W. Schwartz, Einfluß von Kolloiden auf die Zitronensäuregärung durch Aspergillus niger. R. **92**, 239
James, T. H., Mechanismus der Entwicklung. R. **92**, 119
— Reaktionsgeschwindigkeit und Oberflächeneigenschaften von Silberhalogeniden. R. **93**, 350
Jander, G., und H. Spandau, Kurzes Lehrbuch der anorganischen Chemie. B. **92**, 252
Jänecke, E., Neues über die Entstehung der Planeten. R. **93**, 243
Janke, A., und J. Holota, Das Stärkeverflüssigungsvermögen verschiedener Amylasepräparate. R. **92**, 249
— — E. Mischik und F. Sorgo, Der schädliche Stickstoff der Rüben und von Produkten der Zuckerfabrikation. R. **92**, 249
Jasmund, K., Mineralbestand einiger Kaoline, besonders der kolloider Größenordnungen. R. **92**, 117
Jayaraman, N., Ursache der Farbe der blauen Quarze der Charnokite von Südindien. R. **93**, 346
Jayme, G., und L. Grögaard, Die chemischen Grundlagen eines kontinuierlichen Schnellkochverfahrens zur Herstellung von Sulfitzellstoff aus Holz. R. **93**, 351
Jebsen-Marwedel, H., Beobachtungen beim Auftreten von Glasgalle. R. **93**, 349
Jevins, A., s. M. Straumanis
Joly, M., Ausbreitung und Viskosität monomolekularer Schichten. R. **92**, 226
— s. a. D. Dervichian
Jonescu-Muscel, J., Eine neue praktische Methode zur Bestimmung der Oxyzellulose in der Bleichereipraxis. R. **92**, 121
Jung, D. H., L. B. Storm und J. Hartman, Lichtempfindlichkeit von Suspensionen. R. **93**, 118
— R., s. E. Weisschedel

Kabakjian, D. H., Luminiszenz reiner Natrium- und Bariumverbindungen. R. **93**, 116
Kadmer, E. H., Schmierstoffe und Maschinenschmierung. B. **93**, 127
Kainz, K., s. O. Kratky
Kaiserlehner, E., Kappenplasmolyse und Entmischungsvorgänge. Die Salznekrose des Zytoplasmas. R. **92**, 239
Kakinoki, J., Untersuchung von Filmen aus Zellulosederivaten durch Elektronenbeugung. R. **92**, 226
Kameyama, M., und T. Fukumoto, Photoleitfähigkeit des farbstoff-sensibilisierten Bromsilbers und der Mechanismus der Farbstoff-Sensibilisierung. R. **92**, 119
Kamogawa, H., Struktur von oxydiertem Silizium-Film. R. **93**, 117
Kapsenberg, G., Eine „Kulturkappe" an Stelle des Wattepfropfens. R. **93**, 119
Kast, W., und H. A. Stuart, Molekulare Struktur der Flüssigkeiten im Modellversuch. R. **92**, 228
Kasznica, J., s. T. Chrzaszcz
Katheder, F., Fluoreszenzuntersuchungen an Monomethin-zyanin-Farbstoffen, insbesondere an reversibel polymeren Monomethin-zyaninen. O. **92**, 299; **93**, 28
Kauffmann, H., Die Burton'sche Regel bei positiven Hydrosolen: Allgemeiner und präparativer Teil. O. **92**, 343 — Koagulationsmessungen. O. **93**, 86
Kaufmann, W., Ursache, Wirkung und Verhütung von Ausblühungen. R. **93**, 244
Kausche, G. A., Ergebnisse und Probleme der experimentellen Virusforschung bei Pflanzen. R. **92**, 237
— Mechanismus der Goldsolreaktion beim Protein des Tabakmosaik- und Kartoffel-X-Virus. R. **92**, 372
— Biologische Charakterisierung phytopathologischer Virusproteine. R. **92**, 374
— s. a. E. Pfankuch

Kawakita, K., Die Chemisorption von Kohlenstoffdioxyd an reduziertem Eisen. R. **92**, 372
Kawase, O., Die fluoreszierenden Substanzen in der Pathologie. R. **92**, 118
Kegel, K., Die physikalischen Vorgänge der Brikettierung. R. **92**, 123
Kemp, A. R., J. H. Ingmanson und G. S. Mueller, Oxydation von vulkanisiertem Kautschuk. Einfluß von Temperatur, Vulkanisationsgrad und Dicke. R. **92**, 245
Kersten, H. J., s. J. H. Highberger
Kesper, J. F., Eine neuzeitlich entwickelte Zerstäuber-Trockenmaschine für die chemische Industrie. R. **93**, 253
Kessel, E., Aufhebung von Formdoppelbrechung durch Druck, gezeigt am Periostracum von Mytilus edulis. R. **93**, 122
Keys, A., s. H. R. Butt
Kielhöfer, E., und P. Günther, Die Silberbehandlung des Weines und des aus den Rückständen der Weinbereitung gewonnenen Branntweins. R. **92**, 123
King, A., s. H. H. Chambers
— T., und C. Quellet, Sorption von Deuteriumoxyd durch Zellulose. R. **92**, 122
Kirchhof, F., 100 Jahre Kautschuk-Vulkanisation. R. **93**, 252
Klages, F., Anomale osmotische Effekte an Kettenmolekülen. O. **92**, 19
Kleber, W., Die Kristallstrukturuntersuchung und ihre Aufgaben in der Technik. B. **93**, 254
Klinke, J., Anwendung von Gefriertemperaturen in der experimentellen Geschwulstforschung. R. **92**, 240
— Stellung des Sanarelli-Myxoms in einer neuen Vorstellung der Ätiologie der Tumoren. R. **92**, 240
— Überleben von bösartigen und normalen Geweben nach Einfrierung bis zu — 253° C. R. **92**, 374
Kneip, W., Praktische Erfahrungen mit Eisenoxydpigmenten im Rostschutzanstrich unter Berücksichtigung der neuzeitlichen Anstrichmittel. R. **93**, 350
Knowles, C. L., Industrielle Abfälle vom Gesichtspunkt des Herstellers von Großapparaten. R. **92**, 250
Knutti, R. E., s. Ch. L. Yuile
Koch, E., Verhandlungen der Deutschen Gesellschaft für Kreislaufforschung. B. **93**, 256
Kocsis, E. A., und A. Bakos, Kapillaranalytische Studien. R. **93**, 243
Koken, G., Das Vordringen der Kunstharz-Anstrichstoffe im Korrosionsschutz. R. **92**, 124
Komagata, S., s. E. Manegold
König, W., Die elastischen Eigenschaften von Anstrichfilmen. R. **92**, 248
— Eignungsprüfung von Poliermitteln. R. **92**, 248
— Kontraktionserscheinungen und mechanische Zerstörungsvorgänge bei Anstrichfilmen. R. **92**, 248
Kornfeld, G., Eine topochemische Wirkung beim Entwickeln nach dem Fixieren. R. **92**, 119
Koto, H., s. H. Hirata
Kramer, J., s. H. Zahn
Kratky, O., K. Kainz und R. Treer, Mizellartheorie der nativen Zellulose. R. **92**, 247
— s. a. O. Albert
Krause, A., Aktivierung des röntgenographisch amorphen Eisen(III)hydroxyd-„Ferments" durch Spuren $Cu(OH)_2$. R. **93**, 242
Krauß, G., und F. Harreis, Bierschaum. R. **92**, 249
Krejci-Graf, K., Vulkanismus ohne Feuer. R. **92**, 374
Kretschmer, M., s. H. Ruska
Krishnan, R. S., Einfluß der Sekundärstreuung auf Depolarisationsmessungen. R. **92**, 371
Kröhnke, O., und G. Masing, Korrosionsschutz metallischer Werkstoffe und ihrer Legierungen. B. **92**, 379
Kruyt, H. R., und H. L. van Nouhuys, Das Silbersol. O. **92**, 325
— N. Meilink und H. M. R. Hintzer, Das Cerihydroxydsol. R. **93**, 243
Kubo, T., Umwandlung von Hydratzellulose in natürliche Zellulose: Mechanismus der Umwandlung und Stabilität der Zellulosen. O. **93**, 338
Kühnel, E., Sichtbarmachung der inneren Struktur von Zellulosefasern durch Einlagerung von Fremdstoffen. R. **92**, 252
Kumamoto, K., Die synthetische Wirkung des Pepsins. R. **92**, 237
Kumutat, E., Die elektrochemische Bodenverfestigung nach dem Verfahren von L. Casagrande. R. **92**, 233
Kurose, M., s. M. Kuroya
Kuroya, M., und M. Kurose, Glukosamin und pathogene Bakterien. R. **93**, 347
Küster, E., Vitalfärbung von Pflanzenzellen. R. **92**, 251
— Vitale Aufnahme saurer Farbstoffe in Pflanzenzellen. R. **93**, 245
— W., Logarithmische Rechentafeln. Laboratoriumstaschenbuch. B. **92**, 254

Laby, T. H., und V. D. Hopper, Die Ladung des Elektrons. R. **92**, 229
Lambrecht, H., Einige Kapitel aus der Erforschung der interstellaren Materie. R. **92**, 228
— Interstellare Verfärbung der interstellaren Materie außerhalb von Dunkelwolken. R. **93**, 346
Lange, B., Die Photoelemente und ihre Anwendung. B. **93**, 126
Launer, H. F., Bindung des Aluminiumions und Wasserstoffions im Papier. R. **93**, 351
Lebduška, J., und J. Pidra, Die antiseptische Wirkung der Dämpfe fester Stoffe. R. **93**, 249
— — Bedeutung des Oleum pini für die Antisepsis. R. **93**, 249
Legat, A., s. R. Mitsche
Lehmann-Oliva, W., Durchgang der Luftfeuchtigkeit durch Pappe und Papier. R. **92**, 247
Lehrman, L., J. Been und M. Manes, Gleichzeitige Fällung von Bariumion mit Aluminium-, Chrom- und Ferrihydroxydgel. R. **93**, 118
Leiri, P., Neue Physik auf Grundlage der klassischen. B. **93**, 354
Lembke, A., und H. Ruska, Vergleichende mikroskopische und übermikroskopische Beobachtungen an den Erregern der Tuberkulose. R. **92**, 374
Lepeschkin, W. W., Maximaler hydrostatischer Druck im Osmometer bei Verwendung trockner Kollodiummembranen. R. **92**, 371
— Einfluß des Lichtes auf Exosmose und Speicherung von Salzen im Kartoffelknollengewebe. R. **93**, 121
— Ultrarote Strahlen im Dienste der Erforschung des molekularen Baues des Protoplasmas. R. **93**, 121
— Beeinflussung der Giftresistenz der Hefezellen durch Strahlen des Sonnenspektrums. R. **93**, 246

Levi, G., Eine neue Methode zur Befestigung von Zelloidin in Serienschnitten an Gläsern. R. **92**, 252
Lietzmann, W., Funktion und graphische Darstellung. B. **92**, 379
Limbach, S., Kautschuk. B. **92**, 381
Lochte, Th., Atlas der menschlichen und tierischen Haare. B. **93**, 255
Lohmann, H., Viskosität von Azetylzellulose. R. **92**, 378
Longsworth, L. G., und D. A. Mac Innes, Die Interpretation einfacher elektrophoretischer Bildmuster. R. **92**, 233
Lossie, H., s. F. Schmitt
Lottermoser, A., R. Schmied und P.-C. Chü, Verolung einiger Chromsalze. O. **92**, 129
Lovera, G., s. G. Aliverti
Lowell, A. C. B., Die Elektrizitätsleitung dünner Metallschichten. R. **92**, 371
Ludloff, H., Ultraschallverfahren zur Bestimmung der elastischen Konstanten fester Körper. R. **93**, 120
Ludwig, F., und J. v. Ries, Wie wird das Zellwachstum durch Hormone, Vitamine, durch Licht, Arsonvalisation, Kurzwellen und Röntgenstrahlen beeinflußt? R. **93**, 246
Lull, S. E., und A. S. Watts, Fraktionierung nichtplastischer Pulver durch Sedimentation in Wasser. R. **92**, 233
Lundegårdh, H., The adsorption and accumulation of inorganic ions. B. **93**, 254
Lüppo-Cramer, Entwicklungs-Beschleunigungen. O. **92**, 221
— Der Kapriblau-Effekt. R. **92**, 243
Luther, H., s. E. Ferber
Luyet, B. J., Vitrification of water. R. **92**, 229
— s. a. P. M. Gehenio
Lyddane, R. H., und O. Stuhlmann jr., Theorie des Verhaltens lebender Zellen bei Kontakt mit festen Körpern. R. **92**, 375
Lyon, K. C., s. C. W. Parmelee
Lyons, S. C., Teilchengrößen-Verteilung und ihr Einfluß auf die Eigenschaften der Streichkaoline. R. **92**, 121

Maas, H., s. A. Graffi
Maciuc, Gh., Die elektrischen und photoelektrischen Eigenschaften sehr dünner Schichten von Kalium auf Glas. R. **92**, 226
Maier, W., Die Feldstärkeabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante des p-Azoxyanisols. R. **92**, 371
Mäkelt, H., Ein neuer Kunstharzlagerwerkstoff und seine Anwendung bei Achslagern. R. **93**, 253
Manegold, E., S. Komagata und E. Albrecht, Kapillarsysteme: Die Kanalzahl-Verteilungskurve für polykapillare Kanalsysteme (Theoretischer Teil). O. **93**, 166
Marquardt, H., und H. Ernst, Zytogenetische Röntgenversuche im reifenden Pollen von Antirrhinum majus L. R. **93**, 247
Martin, S. T., Die thermoionischen und adsorptiven Eigenschaften der Oberfläche eines Wolfram-Einkristalls. R. **92**, 225
Masing, G., Theorie der Kaltreckung und der Verfestigung. R. **93**, 349
— s. a. L. Horn, O. Kröhnke
Mason, C. W., und F. B. Rovevear, Der Abbau orientierter Zellulosestruktur durch polarisiertes ultraviolettes Licht. R. **93**, 252
Mathur, K. G., s. S. S. Bhatnagar
Matsumura, Sch., K. Tamara und Sh. Kodama, Benzinsynthese und aktivierte Adsorption von H_2, CO, CO_2 und H_2O an Kobalt und Eisen. R. **93**, 115
Matthias, B. A., Neuere Filtrationsmethoden in der chemischen Industrie. R. **93**, 124
Mattill, H. A., s. F. E. Deatherage
Mayer, L., Verwendung enzymatischer Katalysatoren in der Textilindustrie. R. **92**, 121
— N., Die technische Herstellung der Schmieröle. R. **93**, 352
Megson, N. J. L., und K. W. Pepper, Plastische Stoffe und Kohle. R. **92**, 123
Mehdorn, W., Kunstharzpreßstoffe und andere Kunststoffe. B. **93**, 255
Meier, F. W., Konstitution des Kaolins und seines Verhaltens beim Erhitzen auf höhere Temperaturen. R. **92**, 235
Meilink, N., s. H. R. Kruyt
Merrill, C. K., Neue Vinyl-Thermoplaste. R. **92**, 378
Mertin, H., Brackwasserbildungen in der oberen Kreide des nördlichen Harzvorlandes. R. **92**, 235
Meyer, K. H., W. Brentano und P. Bernfeld, Stärke. R. **93**, 348
— W., Kann durch Kieselgur eine Staublungenerkrankung verursacht werden? R. **92**, 241
Meyer-Cords, W., Experimentelle Grundlagen für Röntgenabsorptionsmessungen an festen chemischen Verbindungen in Filtrierpapier. R. **93**, 117
Mika, J., Die exakten Methoden der Mikromaßanalyse. R. **92**, 253
Mitsche, R., und A. Legat, Die Keime in Stählen. R. **92**, 242
Moewus, F., Chemotaxis von Algengameten. R. **92**, 117
Molière, K., Erkennung der submikroskopischen Gestalt von Oberflächen im Elektronenbeugungsbild. R. **93**, 117
Mollwo, E., Lichtelektrische Ersatzleistung in Alkalihalogenid-Kristallen. R. **92**, 229
Moore, R. G. D., Viskositätsverhältnisse der wässerigen Lösungen von Natriumoleat und verschiedenen Phenolen. R. **93**, 117
Morita, N., und T. Titani, Der katalytische Isotopenaustausch des gasförmigen Sauerstoffs. R. **92**, 372
— — Diffusion des an schwerem Wasserstoff sowie schwerem Sauerstoff angereicherten Wassers durch verdünntes Gelatinegel. R. **92**, 372
Moriyam, H., und Sh. Ohashi, Bakteriophagen. R. **92**, 118
Morris, G., Elektrisierung von Pulvern beim freien Fall. R. **93**, 118
Morrison, J. L., und J. K. Roberts, Ein neues Verfahren zur Untersuchung der Adsorption von Gasen bei sehr geringen Drucken und die Eigenschaften adsorbierter Sauerstoffschichten auf Wolfram. R. **92**, 227
— — Kinetik der Bildung von Sauerstoffschichten auf Wolfram. R. **92**, 227
Mosebach, G., Ein Mikroverfahren zur kryoskopischen Untersuchung saftreicher Gewebe. R. **92**, 117
Mosig, A., Pharmakognosie. B. **93**, 256

Mühlsteph, W., Bedeutung der Fasergestalt für die Zellstoffeigenschaften: Aufnahmevermögen der Zellstoffblätter für Flüssigkeiten. — Das Saugvermögen von Zellstoffblättern. R. **92**, 246, 247
Mülhens, K., Bakteriophagenwirkung bei aeroben Aktinomyzeten. R. **93**, 250
Müller, E., Elektrochemisches Praktikum. B. **92**, 253
— F., und van der Werth, Netz-, Dispergier- und Waschmittel. B. **93**, 255
— H. O., s. O. E. Radczewski
— R., Geschichte der therapeutischen Kolloidchemie, insbesondere des kolloiden Silbers. O. **92**, 113
Müller-Skjold, F., Antike Wandputze. R. **93**, 350
Münch, H., s. H. O. Hettche
Murakami, R., Einfluß des monochromatischen Lichtes auf die Wirkung von Enzymen. R. **92**, 237
Murayama, A., T. Suzuki und M. Itoh, Vergleichende Betrachtungen über vier Arten von Entkalkungsflüssigkeiten sowie über den Einfluß der Erwärmung auf die Entkalkungsgeschwindigkeit. R. **93**, 124
Myrbäck, K., s. E. Bamann

Nakaya, U., M. Hanazima und K. Dezuno, Experimentelle Studien über Fenster-Reifkristalle, ein allgemeiner Überblick. R. **92**, 234
Neal, A. M., Tagesforderungen an die Beschleunigererforschung. R. **92**, 120
Neri, F., Der Geißelapparat der Bakterien (mit einer neuen Färbungsmethode der Bakteriengeißeln). R. **93**, 250
Neuhaus, A., Die Erzführung des Kupfermergels der Haaseler und der Gröditzer Mulde in Schlesien. R. **93**, 244
Never, H. E., s. E. Vincke
Niemann, C., s. L. Pauling
Niesen, H., Durchlässigkeit von Anstrichfilmen. Potentialmessungen an Anstrichfilmen auf Glaselektroden. R. **93**, 116
Niessen, K. F., s. E. J. W. Verwey
Niessing, K., Kontraktionsvorgänge am Netz und Mesenterium, besonders das Verhalten der Zellkerne. R. **92**, 240
Niklas, H., und C. Genninger, Oxydationslösungen von Humussäuren und verwandten Stoffen. O. **93**, 225
Nishina, Y., Y. Sinto und D. Satô, Wirkungen schneller Neutronen auf Pflanzen: Abnormes Mitoseverhalten bei Vicia faba. R. **93**, 247
Nitsche, R., und G. Pestorf, Prüfung und Bewertung elektrotechnischer Isolierstoffe. B. **92**, 381
Nitzsch, W. v., Bau der Hydrathülle der anorganischen Bodenkolloide. O. **93**, 110
Nordt, E., s. G. V. Schulz
Norton, F. J., Einwirkung von Ozon auf Kautschuk. R. **92**, 376
Nouhuys, H. L. van, s. H. R. Kruyt
Nowotny, H., s. E. Elöd

Oelkers, H. A., Wirkungsweise seltener Erden. R. **92**, 374
O'Flaherty, I., s. W. T. Roddy
Oguri, S., und M. Takei, Die Wasserdampfdurchlässigkeit von Papieren. R. **92**, 121
Ohashi, Sh., s. H. Moriyam
Ono, S., Die Zerstörung von Stärkepasten, bedingt durch die Bestrahlung mit Ultraschallwellen. R. **92**, 372
Oprean, R., s. Gr. Benetato
Ornstein, L. S., s. R. Fürth
Orr, W. J. C., Adsorption nichtpolarer Gase auf Alkalihalogenid-Kristallen. R. **92**, 225
Owada, K., Experimentelle Studien über die Veränderungen des Eiweißes, Kohlehydrates und Blutgases in konserviertem Blut. R. **93**, 122

Park, C. R., Beziehungen zwischen Vulkanisation und Verstärkung. R. **92**, 244
Parker, E. A., s. G. L. Clark
Parmelee, C. W., K. C. Lyon und C. G. Harman, Oberflächenspannung des geschmolzenen Glases. R. **93**, 350
Parpart, A. K., s. A. R. Taylor
Parts, A., s. H. Fricke
Paul, M., Kondensationsvorgänge in der freien Atmosphäre. R. **92**, 234
Pauling, L., und C. Niemann, Struktur der Proteine. R. **93**, 243
Pekarek, J., Absolute Viskositätsmessungen mit Hilfe der Brown'schen Molekularbewegung. R. **93**, 122
Pepper, K. W., s. N. J. L. Megson
Perucca, E., Dünne Metallschichten. R. **93**, 242
Perutz, M. F., Mechanismus des Gletscherflusses. R. **93**, 346
Peter, M., Verwendung der Werkstoffe in der Textilveredlungsindustrie. R. **93**, 354
Pfankuch, E., und G. A. Kausche, Isolierung und übermikroskopische Abbildung eines Bakteriophagen. R. **93**, 244
— — und H. Stubbe, Entstehung, biologische und physikalisch-chemische Charakterisierung von durch Röntgen- und γ-Strahlen induzierten „Mutationen" des Tabakmosaikvirusproteins. R. **93**, 248
Pfeiffer, H. H., Strömungsdoppelbrechung und -doppelbeugung von Herapathit-Suspensionen. O. **92**, 182
— Mechanische und thermische Beeinflussung des Mutterstücks mesenchymaler Kulturen. R. **92**, 374
— Rheologische, polarisationsoptische und beugungspolarisatorische Untersuchungen an Protoplasmatropfen und einigen Modellsubstanzen. R. **93**, 246
Pfestorf, G., s. R. Nitsche
Pick, H., Die Farbzentren in KCl-Kristallen mit kleinen Zusätzen von Erdalkalichloriden. R. **92**, 117
Pidra, J., s. J. Lebduška
Pirson, A., Wirkung von Alkaliionen auf Wachstum und Stoffwechsel von Chlorella. R. **93**, 245
Plank, R., Kälte- und Lebensmitteltechnik. B. **92**, 380
Pohl, R. W., Einführung in die Elektrizitätslehre. B. **93**, 126
— Einführung in die Optik. B. **93**, 254
Pohlmann, J., Gibt es eine Anreicherung des radioaktiven Kaliumisotops im Organismus? R. **93**, 247
— Möglichkeit einer akustischen Abbildung in Analogie zur optischen. Das Problem der Sicht durch undurchsichtige Medien. R. **92**, 116
— s. a. H. Florstadt

Pöschl, Th., Mikrozerreißmaschine zur mikrophotographischen und mikrokinematographischen Untersuchung von Kunststoffen. R. **92**, 232
Praagh, G. van, „Säure" von Quarz. R. **92**, 234
Preston, R. D., und A. Allsopp, Eine Röntgenstrahlenprüfung entholzter und zellulosefreier Zellulose. R. **92**, 246
Prigge, R., Experimentelle Untersuchungen über aktive Tetanusimmunität. R. **93**, 249
Prockat, F., Fragen aus der Theorie der Filtration. R. **92**, 250
Purves, C. B., s. Ch. A. Harris
Putte, P. J. van, Die Resistenz von Gonokokken in vitro bei Temperaturen von 50° C, 45° C und etwa 41,5° C. R. **93**, 249

Quellet, C., s. T. King
Quitmann, E., Bestimmung von Luftbeimengungen und Bedeutung chemischer Untersuchungsmethoden für Meteorologie und Klimatologie. R. **92**, 119
Quown, F. R. Mc, Verfahren für physikalische Entwicklung. R. **92**, 243

Radczewski, O. E., H. O. Müller und W. Eitel, Übermikroskopische Untersuchung der Erstausscheidung von Kalziumkarbonat aus wässeriger Lösung. R. **92**, 373
Radler, H., s. R. Schmucker
Rahl, E., s. R. Stoll
Rajagopulan, V. S., s. C. V. Raman
Raman, C. V., und V. S. Rajagopulan, Struktur und optischer Charakter irideszierenden Glases. R. **93**, 349
Ramstetter, Aufnahmefähigkeit von Holzschutzmitteln bei feuchtem Holz. R. **92**, 246
Rast, W., s. N. W. Taylor
Rath, H., Einige Erkennungsreaktionen der modernen Appreturanalyse. R. **92**, 121
Raub, E., und M. Wittum, Oberflächenschutz von Zink und Zinklegierungen. R. **92**, 116
Rauch, W., Ultraviolette Dispersionsfrequenzen der Alkalihydride. R. **92**, 227
Reardon, A. J., Das solarisierte latente Bild. R. **93**, 252
Rebek, M., Nachweis saurer Gruppen in der nativen Zellulose durch Salzbildung mit Kristallviolettbase. O. **92**, 217
Redecker, K., s. A. Winkler
Rhee, D., Prüfung elastischer Fäden mit der Neigungs-Streckmaschine. R. **93**, 351
Rhodes, E., s. J. D. Hastings
Richter, A., Die Anwendung von Ionenaustauschern auf Kunstharzbasis zur Entsalzung von Wässern. R. **92**, 124
— R., Zusammenhang zwischen Toxizität und Darmwirkung bei Klapperschlangen- und Bienengift. R. **92**, 235
Rieder, F., s. R. Brill
Ries, J. v., s. F. Ludwig
Rix, E., und F. H. Schulte, Einfluß von Cholesterin auf die Wirkung des ultravioletten Lichtes. R. **93**, 122
— W., s. W. Dawihl
Roberts, J. K., s. J. L. Morrison
Robertson, H. F., s. B. G. Wilkes
— W. B. van, M. W. Ropes und W. Bauer, Muzinase. R. **92**, 375
Robinson, G. W., Die Böden. B. **92**, 255
Roddy, W. T., und F. O'Flaherty, Verhalten des Retikulargewebes der tierischen Haut. R. **92**, 244
Roffo, A. H. und A. E., Verharzung des Cholesterins. R. **93**, 252
Ropes, M. W., s. W. B. van Robertson
Roßmann, F., Bildung und Auflösung des Hagels. R. **92**, 234
— Blitz und Hagel. (Elektrische Natur des Gewitters.) R. **92**, 234
Rovevear, F. B., s. C. W. Mason
Rudolph, W., Beziehungen zwischen spezifischer Leitfähigkeit und Alter des Hühnereies. R. **92**, 123
Ruggli, P., und M. Stäuble, Indigosole und ihr adsorptives Verhalten. R. **93**, 123
Ruping, H., s. W. Herbert
Ruska, H., Strukturen von Zellulosefasern. O. **92**, 276
— und M. Kretschmer, Übermikroskopische Untersuchungen über den Abbau von Zellulosefasern. O. **93**, 163
— und C. Wolpers, Struktur des Liquorfibrins. R. **93**, 245
— s. a. E. Frühbrodt, A. Lembke
Ryberg, C. G., s. L. E. Stout

Sachi, V. P., Porosität von Nickel-, Kupfer- und Chromüberzügen für Korrosionsschutz und Oberflächenverschönerung. R. **92**, 376
Saeki, Y., und M. Suzuki, Wirkung der Beschwerung auf das Papier. R. **92**, 377
Sakurada, I., Dielektrische Untersuchungen an Lösungen von Fadenmolekülen. R. **92**, 371
Samec, M., Die kolloidchemischen und physikochemischen Eigenschaften der Stärkelösungen als Wegweiser organischer Strukturforschung. O. **92**, 1
Saner, W. H., s. W. A. Sisson
Sano, J., Einfluß der Temperatur auf die Bildung von Platinkarbonylsolen. R. **92**, 116
— Dialyse von Platinkarbonylsol. R. **92**, 372
Sartorio, M., Die Chemie der Kampfstoffe. B. **92**, 254
Sarx, H. F., Anstrichüberzüge an Stelle von Metallüberzügen. R. **92**, 248
Sauter, E., und W. Schwartz, Wirkung ultrakurzer Wellen auf die lebende Bakterienzelle. R. **92**, 239
Schaede, R., Feinbau der Parenchymmembranen. R. **93**, 122
Scheele, W., Kunstharze aus Anilin und Formaldehyd. O. **93**, 1
Schläpfer, P., Kunststofftagung. B. **93**, 354
Schlenk jr., W., Organische Chemie. B. **93**, 125
Schmid, G., Zerreiben von Makromolekülen. Versuch einer Erklärung der depolymerisierenden Wirkung von Ultraschallwellen. R. **93**, 346
Schmidt, C. R., s. J. M. Beazell
— F., s. H. v. Czetsch
— H., s. H. Staudinger
— W. J., Polarisationsoptische Erforschung des submikroskopischen Baues tierischer Zellen und Gewebe. R. **92**, 238
— Der molekulare Bau der Zelle. R. **92**, 239
— Neuere polarisationsoptische Arbeiten auf dem Gebiete der Biologie. R. **93**, 122
— Polarisationsoptische Erforschung des Zahnbeins. S. R. **93**, 234

Schmied, R., s. A. Lottermoser
Schmitt, F., und H. Lossie, Beeinflussung des Mineralhaushaltes und Bleispiegels bei akuter und chronischer Bleivergiftung durch Natriumthiosulfat. R. **93**, 244
— G., s. E. Elöd
Schmucker, R., und H. Radler, Chemie und Technologie der Kaoline, besonders ihre Anwendung in der Füllstofftechnik. R. **92**, 243
Schneider, F., Chemische Zusammensetzung des Kollagens. R. **92**, 246
Schoch, E. P., Die Entwässerung nordamerikanischer Braunkohlen durch Öl. R. **92**, 242
Schoch-Bodmer, H., Das Streckungswachstum der Gramineen-Filamente. R. **92**, 117
Schönleber, K., Faserschädigung durch mechanische Einflüsse beim Waschen. R. **92**, 378
Schöntag, A., Zustand der Sensibilisierungs-Farbstoffe auf dem Bromsilberkern. R. **93**, 350
Schropp, W., und B. Arenz, Wirkung einiger Spurenelemente, insbesondere des Bors, auf das Wachstum verschiedener Baumwollsorten. R. **93**, 244
Schulte, F. H., s. E. Rix
Schulz, G. V., und E. Nordt, Fraktionierung polymolekularer Stoffe durch Verteilung zwischen zwei flüssigen Phasen. R. **92**, 230
— H., Wirkung und Anwendung der unorganischen Arzneistoffe. B. **92**, 380
— Wirkung und Anwendung der deutschen Arzneipflanzen. B. **92**, 381
Schwab, G.-M., und A.-N. Ghosh, Anorganische Chromatographie als Hilfsmittel der Mikroanalyse. R. **92**, 233
Schwartz, C., s. G. A. Hall
— W., s. K. Jakobi, E. Sauter
Seborg, C. O., F. A. Simmonds und P. K. Baird, Sorption von Wasserdampf durch Material zur Papierherstellung. R. **92**, 122
Sebrell, L. B., Theorien über die Beschleunigung. R. **92**, 245
Seck, W., und G. Fischer, Die Stärkegallerten. O. **93**, 207
Seelich, F., Modellversuche zur biologischen Natrium- und Kalziumwirkung. R. **93**, 247
— Physiko-chemische Grundlagen einer neuen Narkosetheorie. R. **93**, 248
Seitz, F., s. N. T. Gordon
Seyb, E., Entwicklung der Austauscher-Enthärtung an Hand zehnjähriger Betriebserfahrungen in Leuna. R. **93**, 124
Shinke, N., Experimentaluntersuchungen über Zellkerne. R. **93**, 251
Shniparkov, G. E., Chemie der Papierleimung im Holländer mit Harz. R. **92**, 122
Sibley, R. L., Organische Kautschukbeschleuniger. R. **92**, 376
Sieger, H., s. L. Weiß
Siegert, H., Tonerdenatron, seine Herstellung und Verwendung. R. **93**, 350
Simerl, L. E., und B. L. Browning, Photokolorimetrische Bestimmung von Stärke im Papier. R. **92**, 247
Simmonds, F. A., s. C. O. Seborg
Sinto, Y., s. Y. Nishina
Sisson, W. A., und W. H. Saner, Eine Röntgen-Beugungsstudie über die Quellwirkung einiger quaternärer Ammoniumhydroxyde auf Zellulosefasern. R. **92**, 377
Sjöstedt, G., s. E. Elvegard
Skinner, H. J., Abfallprobleme in der Zellstoff- und Papierindustrie. R. **92**, 246
Sladovic, B., s. Ch. Bomskov
Smith, A. E., und O. Beeck, Herstellung und Struktur orientierter Metallschichten. R. **92**, 370
— J. N., s. E. A. Hauser
— W. F., s. A. P. H. Trivelli
Socher, H., Natur der Photohaloide des Silbers und deren Beziehung zum latenten photographischen Bild. R. **92**, 376
Sohn, A. W., s. H. Staudinger
Sommer, A., Optische Konstanten dünner Goldschichten aus Intensitäts- und Polarisationsmessungen. R. **92**, 370
Sookne, A. M., und M. Harris, Elektrophoretische Studien an Wolle. R. **92**, 232
Southwick, C. A., Die Anforderungen an Papier für Nahrungsmittelverpackung. R. **92**, 121
Spandau, H., s. G. Jander
Speidel, B., Physiologie des Blutes bei höheren Pflanzen. R. **92**, 117
Spence, R. W., s. M. J. Copley
Spiegel-Adolf, M., Polarisationsstudien an Kollodiummembranen und an synthetischen Protein-Lipoid-Membranen. R. **92**, 227
Splittgerber, A., Die chemischen Eigenschaften der im Wasser gelösten Kieselsäure und ihr Einfluß auf den Hochdruckkesselbetrieb. R. **92**, 279
Springer, L., „Zinkoxyde" in der Glasindustrie. R. **92**, 243
Sproat, I. E., C. C. Treischel und E. W. Emrich, Verwendung organischer Dispersionsmittel in Gießschlickern. R. **92**, 242
Stadler, L., s. H. Bredt
Starosta, O., s. A. Glazunow
Stäuble, M., s. P. Ruggli
Staudinger, H., Makromolekulare Verbindungen: Niedermolekulare und makromolekulare Chemie. R. **92**, 229
— und H. Schmidt, Makromolekulare Verbindungen. R. **92**, 230
— und A. W. Sohn, Makromolekulare Verbindungen: Native und umgefällte Zellulosen und deren Nitrate. R. **92**, 231
— — Kettenlängendifferenz zwischen Zellulosenitraten und Zellulosen bei Kunstfasern. R. **92**, 378
— und H. Warth, Die Konstitution hochpolymerer Kunststoffe. R. **92**, 231
Stein, W. H., s. M. Bergmann
Stellwaag, F., s. H. Daxer
Stelzer, S., Bestimmung des Prontosils solubile im Vollblut und Blutplasma nach seiner Isolierung mittels der chromatographischen Adsorptionsanalyse. R. **92**, 235

Stenhagen, E., und T. Teorell, Elektrophoretische Eigenschaften der Thymonukleinsäure. R. **92**, 228

Stephenson, G. H., Ein elektrisches Meßverfahren der Dicke von Zellulosefilmen, besonders das Heißlackieren. R. **93**, 242

Stern, A., s. H. Fischer

— H. J., Zement-Latex-Mischungen, ihre Zusammensetzung und Anwendung. R. **93**, 351

Stewart, W. S., Dehnbarkeit des Zellwandmaterials in Indol-3-essigsäure. R. **93**, 122

Stoll, R., Die elektrische Aufladung von Zellwolle bei der Verarbeitung in der Spinnerei. R. **92**, 226

— und E. Rahl, Die Qualitätsprüfung von Zellwolle, besonders der durch Verstreckung erzielbaren Veränderung der physikalischen Eigenschaften. R. **92**, 122

Storks, K. H., s. L. M. Germer

Storm, L. B., s. D. H. Jung

Störmer, C., Höhe von Perlmutterwolken, beobachtet im südlichen Norwegen. R. **93**, 347

Stout, L. E., und C. G. Ryberg, Syrup aus Topinamburstärke. R. **92**, 249

— P. R., und D. R. Hoaglund, Aufwärts- und Seitwärtsbewegung von Salzen in gewissen Pflanzen, angezeigt durch radioaktive Isotope des Kaliums, Natriums und Phosphors, die durch die Wurzeln aufgenommen wurden. R. **92**, 237

Straumanis, M., und A. Jevins, Die Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten nach der asymmetrischen Methode. B. **92**, 254

Strauß, Ph., Verstärker mit Kornverfeinerung. R. **92**, 119

Stuart, H. A., s. W. Kast

Stubbe, H., Neue Forschungen zur experimentellen Erzeugung von Mutationen. R. **93**, 248

Stuhlmann jr., O., s. R. H. Lyddane

Suhrmann, R., und W. Berndt, Irreversible Änderungen des elektrischen Widerstandes und des Lichtreflexionsvermögens von bei tiefen Temperaturen kondensierten Sb-, As-, Te-, Fe- und Ag-Schichten. R. **93**, 117

Sullivan, J. D., und R. P. Graham, Wirkung der austauschbaren Basen auf die Torsionseigenschaften von Tonen. R. **93**, 243

Sundius, N., und A. Bygdén, Staubinhalt einer Asbestosislunge und Beschaffenheit der sog. Asbestosiskörperchen. R. **93**, 347

Suzuki, M., s. Y. Saeki

— T., s. A. Murayama

Swain, R. E., Abfallprobleme in der Hüttenindustrie der Nichteisenmetalle. R. **92**, 242

Sylvén, B., Färbung mit Muzikarmin nach P. Mayer. R. **92**, 252

Taboury, F. J., Polarographische Untersuchung polierter, unangreifbarer Elektroden. R. **93**, 242

Takei, M., s. S. Oguri

Tamara, K., s. Sch. Matsumura

Tankard, J., Die Absorption von Wasser durch Zellulose und Zelluloseverbindungen. R. **92**, 122

Täufel, K., und H. Bock, Analytik der Pektine. R. **92**, 377

Taylor, A. R., A. K. Parpart und R. Ballentine, Ein schnell zirkulierender Dialysator. R. **92**, 377

— N. W., und W. Rast, Diffusion von Helium und Wasserstoff durch chemisch resistentes Pyrexglas. R. **92**, 225

Tazima, M., Einfluß der Dialyse von Blutplasma auf das Gewebewachstum in vitro. R. **92**, 236

— Einfluß der Dialyse von Extrakt aus Embryonalgewebe auf das Wachstum von Geweben in vitro. R. **92**, 236

Teorell, T., s. A. E. Alexander, E. Stenhagen

Thelen, A., s. K. Herzberg

Thomas, U. B., s. W. E. Campbell

Tichvinsky, L. M., Eigenschaften und Verformung von Lagern aus plastischem Material. R. **92**, 378

— Trocken- und Grenzreibung. R. **93**, 345

Titani, T., s. N. Morita

Tongren, J. C., Eine Reflexionsmethode zum Studium der Verfärbung künstlich gealterten Papieres. R. **92**, 121

Tonutti, E., Die Biologie des Vitamins C. R. **92**, 251

Treischel, C. C., s. I. E. Sproat

Trendelenburg, R., Das Holz als Rohstoff. B. **92**, 256

Trivelli, A. P. H., und W. F. Smith, Einfluß der Korngröße auf die Nachreifung photographischer Emulsionen. R. **93**, 350

Tschermak-Seysenegg, A., Kristallisationselektrizität. R. **92**, 373

— Mikrokristallisationsstudien an übersättigten Lösungen. R. **92**, 373

Tupholme, C. H. S., Raffination von Benzol durch Wasserstoff. R. **92**, 225

Turkiewicz, N., Die Oberflächenaktivität einiger Natriumsulfonatlösungen und die chemische Konstitution des Kohlenwasserstoffrestes. O. **92**, 208

Twada, K., Experimentelle Studien über die Veränderungen des Eiweißes, Kohlehydrates und Blutgases im konservierten Blut. R. **92**, 236

Twiss, D., Beeinflussung durch individuelle Einarbeitung von Vulkanisationsagenzien. R. **92**, 245

Ueberreiter, K., Das Einfrieren normaler Flüssigkeiten und von Flüssigkeiten mit „fixierter" Struktur wie Kautschuk und Kunstharze. R. **92**, 124

— Innere und äußere Weichmachung monomolekularer Stoffe. R. **93**, 124

Uhlinz, R., Energetische Technik vitalen Stoffwechsels als Grundlage ontogenetischen und phylogenetischen Wachstums, einschließlich Vererbungen. R. **92**, 118

Umrath, K., Art der elektrischen Polarisierbarkeit und der elektrischen Erregbarkeit bei Nitella. R. **93**, 246

Umstätter, H., Strukturmechanik zähelastischer Kontinua: Piezometrie der inneren Reibung. O. **92**, 169

Usher, F. L., s. A. Baker

Valentiner, S., Physikalische Grundlagen der Meßtechnik in der Wärmewirtschaft. B. **93**, 126
— Elektrische Zündmöglichkeit von Braunkohlenstaub. R. **93**, 251
Vaubel, W., Schwierigkeit der Herstellung vollkommen gleichmäßiger Mischungen. R. **93**, 119
Verwey, E. J., Die elektrische Doppelschicht und die Stabilität der Emulsionen. R. **92**, 228
— und K. F. Niessen, Die elektrische Doppelschicht an der Grenzschicht zweier Flüssigkeiten. R. **92**, 226
— s. a. H. C. Hamaker
Vincke, E., und H. E. Never, Die thromboseverhindernde Wirkung von Neodymazetat. R. **93**, 250
Vitéz, St. v., Pepsin-Trypsin-Bouillon. R. **93**, 249
Vold, R. D., und R. H. Ferguson, Die Phasen im System Natriumpalmitat—Salz—Wasser. R. **93**, 252
Vollrath, R. E., Durchsichtige Aluminiumoxydfilme. R. **93**, 242
Voßnack, R., Bildung von Farbzentren in KJ-Kristallen. R. **92**, 229

Wachholtz, F., und W. K. Asbeck, Ein neues Verfahren zur Bestimmung der Viskosität bei hohen Schubspannungen und definierten Schergeschwindigkeiten. O. **93**, 280
— und A. Franceson, Dielektrische Messungen an Pigment-Leinöl-Suspensionen. Bestimmung und Berechnung der DK von Mischkörpern. O. **92**, 75; 158; **93**, 234
Wada, M., Reifung photographischer Emulsionen. R. **92**, 244
Wadano, M., Die Chemie der Zelluloidbildung: Die mechanischen Eigenschaften des Zelluloids in Abhängigkeit von Nitrozellulose und Kampfer. O. **92**, 362. — Wirkung des Plastifizierungsmittels auf die mechanischen Eigenschaften des Zelluloids. O. **93**, 103. — Die Löslichkeit der Nitrozellulose. O. **93**, 324
Wael, J. de, und E. Havinga, Untersuchung monomolekularer Schichten mittels Elektronenstrahlung. R. **93**, 346
Wagner, H., Bautenschutz durch Anstrich. R. **93**, 252
— Grenzemulsionen. R. **93**, 352
Wall, E., Bemerkungen zu der Arbeit von F. Roßmann: „Blitz und Hagel". R. **93**, 347
Wallgren, P., s. J. A. Hedvall
Warth, H., s. H. Staudinger
Was, D. A., Beziehung zwischen der wahren Struktur dünner Goldschichten und der durch Elektronenbeugung festgestellten Struktur. R. **92**, 370
Watts, A. S., s. S. E. Lull
Weber, F., Eiweißspindeln von Valerianella. R. **93**, 121
— M. K., s. J. L. Culbertson
Weichardt, W., Infusionslösungen. R. **92**, 123
Weigelt, J., 10 Jahre Geologisch-Paläontologisches Institut Halle a. d. S. B. **92**, 380
Weiner, R., Die galvanische Glanzversilberung. R. **92**, 242
Weisschedel, E., und R. Jung, Anatomische Auswertung und Studium der sekundären Faserdegeneration nach lokalisierter subkortikaler Ausschaltung durch Elektrokoagulation. R. **93**, 253
Weiß, L., und H. Sieger, Fällung der Kieselsäure durch Gelatine. R. **93**, 119
Werth, van der, s. F. Müller
Wesly, W., Gewinnung von kieselsäure- und härtefreiem Speisewasser. R. **92**, 249
Wheeler, A., s. O. Beeck
Whitmore, E. J., s. G. I. Finch
Wicke, E., Ad- und Desorptionsvorgänge in körnigen, durchströmten Adsorberschichten. O. **93**, 129
Widenor, W. M., Das Messen der Plastizität von Kautschuk. R. **92**, 120
Wiedemann, G., und G. Freyer, Verschiedene Methoden zur experimentellen Größenbestimmung kleinster Teilchen mit Röntgenstrahlen. R. **93**, 243
Wildt, R., Die chemische Natur der Färbung in den Wolken des Jupiter. R. **93**, 120
Wilkes, B. G., und H. F. Robertson, Neue oberflächenaktive Stoffe. R. **93**, 123
Williams, I., Die Vulkanisation vom thermodynamischen Gesichtspunkt aus betrachtet. R. **92**, 245
Windeck-Schulze, K., Faserstoffe. B. **92**, 255
Winkler, A., und K. Redecker, Desinfektion zahnärztlicher Instrumente mit Zephirol. R. **93**, 249
Wintgen, R., Bestimmung des Elektrolytgehaltes im intermizellaren Anteil kolloider Lösungen. O. **93**, 257
Witsch, H. v., Der Feinbau der Zellwand in Wurzeln. R. **92**, 117
Wittum, M., Die galvanische Abscheidung glänzender Metallniederschläge. R. **93**, 349
— s. a. E. Raub
Woinarosky, A., s. E. Angelescu
Wolpers, C., s. H. Ruska
Wulf, H., Interessantes vom Holzöl. R. **93**, 123
Wunderly, Ch., Eine nephelometrische Methode zur Charakterisierung der Serumeiweißkörper im Hitzekoagulat. O. **93**, 318
Wurm, A., Streifzüge eines Geologen durch Ecuador. R. **93**, 243
Wüst, J., Verschiedene Formen elektrischer Spitzenentladungen und ihre Bedeutung für das Wünschelrutenproblem. R. **93**, 119

Yamagishi, G., Enzymatische Untersuchungen an Zerealien. R. **93**, 348
Yamaha, G., Methodik und Theorie der Vitalfärbung pflanzlicher Protoplasten. R. **92**, 378
Yuile, Ch. L., und R. E. Knutti, Einfluß intravenöser Injektionen von Gummiarabikum auf die Blutplasmaproteine. R. **92**, 236

Zachrich, K. W., Probleme der Azetatseide und Azetatzellwolle. R. **93**, 351
Zaeper, G., Eine neue Theorie der quantitativen Atmungsregulierung und ihre Bedeutung für Arbeitsphysiologie und Klinik. R. **93**, 248
Zahn, H., und J. Kramer, Amorphe Metalle. R. **93**, 349
— s. a. E. Elöd
Zimmer, K. G., s. W. Buchman
Zimmermann, K., Versuche mit dem Plastographen von Brabender. R. **92**, 233

Sach-Register

zur Kolloid-Zeitschrift, Bd. 92 und 93

(1940)

O. = Originalabhandlung, R. = Referat, B. = Bücherbesprechung, P. B. = Patentbesprechung.
Die erste fette Zahl zeigt den Band (**92** oder **93**) an, die zweite die Seitenzahl.

Abfallbehandlung durch biologische Verfahren, Buswell. R. **92**, 250
Abfälle, industrielle, vom Gesichtspunkt des Herstellers von Großapparaten, Knowles. R. **92**, 250
Abfallprobleme eines Chemiewerkes, Harlow. R. **92**, 250
— in der Erdölindustrie, Hill. R. **92**, 249
— in der Zellstoff- und Papierindustrie, Skinner. R. **92**, 246
Abfallstoffe, industrielle, ihre Nutzbarmachung, Howe u. a. R. **92**, 250
Absorption, optische, supraleitender Zinnschichten, Hilsch. R. **92**, 116
— und Akkumulation anorganischer Ionen durch Pflanzenwurzeln, Lundegårdh. B. **93**, 254
Absorptionsspektrum reversibler Polymerisate aus Chinolinfarbstoffen, Ecker. O. **92**, 35
Absterbemechanismus durch Kälte am Plasmodium von Myxomyzeten, Geheniou. a. R. **92**, 238
Abwässer aus der Textilindustrie, ihre Behandlung, Hoover. R. **92**, 250
Adsorption, chromatographische, Brockmann. R. **93**, 118
— nichtpolarer Gase auf Alkalihalogenid-Kristallen, Orr. R. **92**, 225
— physikalische und aktivierte, des Wasserstoffs an Nickel, kalorimetrische Untersuchungen, Eucken u. a. R. **92**, 115
— von Essigsäure durch Quecksilber, Bosworth. R. **93**, 345
— von Gasen bei sehr geringen Drucken, neues Verfahren zu ihrer Untersuchung, und die Eigenschaften adsorbierter Sauerstoffschichten auf Wolfram, Morrison u. a. R. **92**, 227
— — — und Dämpfen an festen Oberflächen, neue Methode zu ihrer Messung, Chambers u. a. R. **92**, 373
— — — — — durch Titangel, Higuti. R. **93**, 242
Adsorptions- und Desorptionsvorgänge in körnigen, durchströmten Adsorberschichten, Wicke. O. **93**, 129
Adsorptionsanalyse, chromatographische, ihre Anwendung in der Pharmazie. Fichter. R. **93**, 124
Akustische Abbildung in Analogie zur optischen. Das Problem der Sicht durch undurchsichtige Medien, Pohlmann. R. **92**, 116
Algengameten, ihre Chemotaxis, Moewus. R. **92**, 117
Alkalihydride, ihre ultravioletten Dispersionsfrequenzen, Rauch. R. **92**, 227
Aluminiumoxydfilme, durchsichtige, Vollrath. R. **93**, 242
Amine. Triäthanolamin und andere Äthanolamine, Fischer. B. **93**, 127
Aminosäuren, aliphatische, ihre dielektrische Absorption und die Dielektrizitätskonstante, Fricke u. a. R. **92**, 372
— Naphthalin-β-Sulfonsäure als ein Reagens auf Aminosäuren, Bergmann u. a. R. **93**, 346
Analyse. Die exakten Methoden der Mikromaßanalyse, Mika. B. **92**, 253
— quantitative, Schwefelwasserstoff als Reagens, Brennecke. B. **93**, 125
Anstrich. Fragen des Bautenschutzes durch Anstrich, Wagner. R. **93**, 252
Anstriche. Abblättern von Innenanstrichfarben unter Feuchtigkeitseinfluß, Iliff u. a. R. **92**, 249
— Bituminöse Schutzanstriche für Bauwerke, Becker. R. **92**, 248
— Grenzemulsionen, Wagner. R. **93**, 352
— mit Bitumen, Grün u. a. R. **93**, 353
— Praktische Erfahrungen mit Eisenoxydpigmenten im Rostschutzanstrich unter Berücksichtigung der neuzeitlichen Anstrichmittel, Kneip. R. **93**, 350
Anstrichfilme, ihre Durchlässigkeit. Potentialmessungen an Anstrichfilmen auf Glaselektroden, Niesen. R. **93**, 116
— ihre elastischen Eigenschaften, König. R. **92**, 248
— Kontraktionserscheinungen und mechanische Zerstörungsvorgänge, König. R. **92**, 248
Anstrichüberzüge an Stelle von Metallüberzügen, Sarx. R. **92**, 248
Antisepsis durch Oleum pini, Lebduška u. a. R. **93**, 249
Antiseptische Wirkung der Dämpfe fester Stoffe, Lebduška u. a. R. **93**, 249
Aortenwand, normale, Verteilung der Asche, Hintzsche. R. **92**, 251
Apparate. Ein Elektrodialyse-Elektrophorese-Apparat für präparative kolloidchemische Zwecke, Dahl. O. **92**, 70

Appreturanalyse, moderne, einige Erkennungsreaktionen, Rath. R. **92**, 121
Arzneipflanzen, ihre Wirkung und Anwendung, Schulz. B. **92**, 381
Arzneistoffe, unorganische, ihre Wirkung und Anwendung, Schulz. B. **92**, 380
Asbestosislunge, ihr Staubinhalt, und Beschaffenheit der sog. Asbestosiskörperchen, Sundius u. a. R. **93**, 347
Ascheverteilung in der normalen Aortenwand, Hintzsche. R. **92**, 251
Askorbinsäure, gebundene, tierischer Gewebe, Holtz. R. **92**, 119
Assimilation. Rolle des Mangans bei der Nitratassimilation, Burström. R. **92**, 117
Atmosphäre, Kondensationsvorgänge, Paul. R. **92**, 234
Atmosphärisches Natrium, Chapman. R. **93**, 120
Atmung und Kreislauf. Verhandlungen der Deutschen Gesellschaft für Kreislaufforschung, Koch. B. **93**, 256
Atmungsregulierung, quantitative, neue Theorie und deren Bedeutung für Arbeitsphysiologie und Klinik, Zaeper. R. **93**, 248
Ausblühungen, ihre Ursache, Wirkung und Verhütung, Kaufmann. R. **93**, 244
Auxintransport und elektrische Polarität, Clark. R. **92**, 122
Azetatseide und Azetatzellwolle, Zachrich. R. **93**, 351

Bakterien, ihr Geißelapparat (mit einer neuen Färbungsmethode der Bakteriengeißeln), Neri. R. **93**, 250
— pathogene, und Glukosamin, Kuroya u. a. R. **93**, 347
Bakteriengruppen, welche wirken auf Typhusbazillen antagonistisch?, Bülthuis. R. **93**, 249
Bakterienstrukturen, besonders die Bakterienmembran und die Kapsel, Frühbrodt u. a. R. **93**, 244
Bakterienzelle, lebende, unter Wirkung ultrakurzer Wellen, Sauter u. a. R. **92**, 239
Bakteriologische Arbeiten, Ersatz von Agar-Agar durch Pektin, Funck. R. **92**, 252
— Kulturen. Eine „Kulturkappe" an Stelle des Wattepfropfens, Kapsenberg. R. **93**, 119
Bakteriendehydrasen, Franke u. a. R. **93**, 118
Bakteriophage, seine Isolierung und übermikroskopische Abbildung, Pfankuch u. a. R. **93**, 244
Bakteriophagen, Moriyam. R. **92**, 118
— ihr Wachstum und die Lyse des Wirtes, Delbrück. R. **92**, 237
— ihre Adsorption unter verschiedenen physiologischen Bedingungen des Wirtes, Delbrück. R. **92**, 237
— -Wirkung bei aeroben Oktinomyzeten, Mülhens. R. **93**, 250
Bariumion, seine gleichzeitige Fällung mit Aluminium-, Chrom- und Ferrihydroxydgel, Lehrman u. a. R. **93**, 118
Bariumsulfat, seine Fällung bei Anwesenheit von Ammoniumchlorid, Mc Henry u. a. R. **92**, 229
Baumwolle. Pektin als Wandbestandteil bei der Ontogenese des Baumwollhaares, Heß u. a. R. **93**, 348
— Wirkung einiger Spurelemente, insbesondere des Bors, auf das Wachstum verschiedener ihrer Sorten, Schropp u. a. R. **93**, 244
Bauwerke, ihre bituminösen Schutzanstriche, Becker. R. **92**, 248
Bentonit. Herstellung von Emulsionen mit Hilfe von Aktivbentonit, Erbslöh. R. **93**, 353
Benzin- und Gasolgewinnung mit Aktivkohle aus den Restgasen der Benzinsynthese nach Fischer-Tropsch-Ruhrchemie, Herbert u. a. R. **93**, 119
Benzinsynthese und aktivierte Adsorption von H_2, CO, CO_2 und H_2O an Kobalt und Eisen, Matsumura u. a. R. **93**, 115
Benzol, seine Raffination durch Wasserstoff, Tupholme. R. **92**, 225
Bierschaum, Krauß u. a. R. **92**, 249
Bindemittel, bituminöse, Verfahren zur Verbesserung ihrer Haftfestigkeit, Becker. P. B. **92**, 382
Biologie, neuere polarisationsoptische Arbeiten, Schmidt. R. **93**, 122
Biologische Natrium- und Kalziumwirkung, Modellversuche, Seelich. R. **93**, 247
— Wirkung der Weltraumstrahlung (kosmischen Strahlung), Eugster u. a. B. **93**, 354
Bitumenemulsionen, Gabriel. R. **92**, 248
Bitumenschutzanstriche, Grün u. a. R. **93**, 353
Bituminöse Bindemittel, Verfahren zur Verbesserung ihrer Haftfestigkeit, Becker. P. B. **92**, 382
— Schutzanstriche für Bauwerke, Becker. R. **92**, 248
Bleicherei: eine neue praktische Methode zur Bestimmung der Oxyzellulose, Jonescu-Muscel. R. **92**, 121
Bleivergiftung, akute und chronische, Beeinflussung des Mineralhaushaltes und Bleispiegels durch Natriumthiosulfat, Schmitt u. a. R. **93**, 244
Blitz und Hagel. (Elektrische Natur des Gewitters.) Roßmann. R. **92**, 234
— — Bemerkungen zu der Arbeit von F. Roßmann, Wall. R. **93**, 347
Blut bei höheren Pflanzen, seine Physiologie, Speidel. R. **92**, 117
— Bestimmung des Prontosils solubile im Vollblut und Blutplasma nach seiner Isolierung mittels der chromatographischen Adsorptionsanalyse, Stelzer. R. **92**, 235
— Einfluß intravenöser Injektionen von Gummiarabikum auf die Blutplasmaproteine, Yuile u. a. R. **92**, 236
— Einfluß verschiedener Narkotika und des Harnstoffes auf die Aktivität der Cholinesterase des Blutes, Heim u. a. R. **93**, 250
— Experimentelle Studien über die Veränderungen des Eiweißes, Kohlehydrates und Blutgases in konserviertem Blut, Owada. R. **93**, 122
— konserviertes, Veränderungen seines Eiweißes, Kohlehydrates und Blutgases, Twada. R. **92**, 236
— Thrombinwirkung und Fibrinolyse in gereinigten Gerinnungssystemen, Hudemann. O. **92**, 189
Blutplasma, Einfluß seiner Dialyse auf das Gewebewachstum in vitro, Tazima. R. **92**, 236
Böden, Robinson. B. **92**, 255
— mecklenburgische, ihr Nährstoffgehalt und dessen Abhängigkeit vom geologischen Untergrund und Klima, Hübner. R. **93**, 347

Boden. Untersuchungen feinster Fraktionen von Bentoniten und Tonböden mit dem Universal-elektronenmikroskop, v. Ardenne u. a. R. **93**, 120
— Verhalten der Leguminosenbakterien in Beziehung zum austauschbaren Ca- und H-Ion des kolloiden Bodenanteils, Mc Calla. R. **92**, 236
Bodenkolloide, anorganische, Bau ihrer Hydrathülle, v. Nitzsch. O. **93**, 110
Bodenverfestigung, elektrochemische, nach dem Verfahren von L. Casagrande, Kumutat. R. **92**, 233
Brackwasserbildungen in der Oberen Kreide des nördlichen Harzvorlandes, Mertin. R. **92**, 235
Braunkohle, eozäne, des Geiseltales bei Halle-Saale, paläophysiologische Untersuchungen an der fossilen Muskulatur, Brenner. R. **92**, 238
Braunkohlen, nordamerikanische, ihre Entwässerung durch Öl, Schoch. R. **92**, 242
Braunkohlenpetrographie, Probleme, Hock. R. **92**, 373
Braunkohlenstaub, seine elektrische Zündmöglichkeit, Valentiner. R. **93**, 251
Brikettierung, physikalische Vorgänge, Kegel. R. **92**, 123
Burton'sche Regel bei positiven Hydrosolen, Kauffmann. Allgemeiner und präparativer Teil, O. **92**, 343. Koagulationsmessungen. O. **93**, 86

Cerihydroxydsol, Kruyt u. a. R. **93**, 243
Chemie, anorganische, kurzes Lehrbuch, Jander u. a. B. **92**, 252
— organische, Schlenk. B. **93**, 125
— — ihre theoretischen Grundlagen, Hückel. B. **93**, 253
— — Lehrbuch, Holleman. B. **93**, 125
Chemiker kämpfen für Deutschland, Greiling. B. **92**, 382
Chemotaxis von Algengameten, Moewus. R. **92**, 117
Chinaware, ihre Kristallstruktur, Bunting. R. **92**, 243
Chinolinfarbstoffe, Absorptionsspektrum seiner reversiblen Polymerisate, Ecker. O. **92**, 35
Chlorophyll, einige seiner Eigenschaften in Beziehung zu seiner biologischen Funktion, Hanson. R. **93**, 246
Cholesterin, sein Einfluß auf die Wirkung des ultravioletten Lichts, Rix u. a. R. **93**, 122
— seine Verharzung, Roffo. R. **93**, 252
Chromatographie, anorganische, als Hilfsmittel der Mikroanalyse, Schwab. R. **92**, 233
Chromsalze, ihre Verolung, Lottermoser, Schmied und Chü. O. **92**, 129
Cölestin, seine Farbe, Friend u. a. R. **92**, 234

Darmgifte, Aktivierung geringer Mengen durch Zusätze, Daxer u. a. R. **93**, 253
Desinfektionsmittel, anorganische, gegen Schimmelpilze, Chrzaszcz u. a. R. **92**, 117
Deutschland und der Kampf der Chemiker, Greiling. B. **92**, 381
Dialyse von Platinkarbonylsol, Sano. R. **92**, 372
Dialysator, schnell zirkulierender, Taylor u. a. R. **92**, 377
Diatomeen, ihre Protoplasmatik, Höfler. R. **92**, 238
Dielektrische Absorption und Dielektrizitätskonstante aliphatischer Aminosäuren, Fricke u. a. R. **92**, 372
— Messungen an Pigment-Leinöl-Suspensionen. Bestimmung und Berechnung der DK von Mischkörpern, Wachholtz und Franceson. O. **92**, 75, 158; **93**, 234
— Untersuchungen an Lösungen von Fadenmolekülen, Sakurada. R. **92**, 371
Dielektrizitätskonstante des p-Azoxyanisols, ihre Feldstärkeabhängigkeit, Maier. R. **92**, 371
Diffusion des an schwerem Wasserstoff sowie schwerem Sauerstoff angereicherten Wassers durch verdünntes Gelatinegel, Morita u. a. R. **92**, 372
— von Helium und Wasserstoff durch chemisch-resistentes Pyrexglas, Taylor u. a. R. **92**, 225
— von Wasserstoff durch Nickel und Eisen, Ham. R. **92**, 225
Dispergiermittel, Netz- und Waschmittel. Patente, Müller und van der Werth. B. **93**, 255
Dispersionsgrad lyophiler Kolloide in Beziehung zur elektrischen Leitfähigkeit. Allgemeine Betrachtungen, Angelescu. O. **92**, 94. — Leitfähigkeit von Natrium- und Kaliumpalmitat- und Stearatlösungen in Gegenwart von ortho-Kresol, Angelescu und Woinarosky. O. **92**, 99. — Leitfähigkeit von Natrium- und Kalium-Palmitat- und Stearatlösungen in Gegenwart von meta- und para-Kresol, Angelescu und Woinarosky. O. **92**, 355
Dispersitätsgrad, sein Einfluß auf physikalisch-chemische Konstanten, Cohen u. a. R. **93**, 118
Doppelschicht, elektrische, und die Stabilität der Emulsionen, Verwey. R. **92**, 228
Drahtsilber, natürliches, seine Bildung, Jensen. R. **93**, 346

Eberhard, G., und der photographische Eberhard-effekt, Falta. R. **92**, 119
Ecuador, Streifzüge eines Geologen, Wurm. R. **93**, 243
Ei. Beziehungen zwischen spezifischer Leitfähigkeit und Alter des Hühnereies, Rudolph. R. **92**, 123
Einfrieren normaler Flüssigkeiten und Flüssigkeiten mit „fixierter" Struktur wie Kautschuk und Kunstharz, Überreiter. R. **92**, 124
Eisblumen, Nakaya u. a. R. **92**, 234
Eisen, seine Abscheidungsformen bei der thermischen Zersetzung von Eisenpentakarbonyl in Gasphase, Beischer. R. **93**, 252
Eisen- und Stahlindustrien, Abfallprobleme, Hodge. R. **92**, 242
Eisen(III)hydroxyd, sein Verhalten, untersucht nach der Emaniermethode, Götte. R. **93**, 244
Eisenteile, altdeutsche, Daewes. R. **92**, 376
Eiweißspindeln von Valerianella, Weber. R. **92**, 121
Elastische Konstanten fester Körper, Ultraschallverfahren zu ihrer Bestimmung, Ludloff. R. **93**, 120
Elastizität. Prüfung elastischer Fäden mit der Neigungs-Streckmaschine, Rhee. R. **93**, 351

Elektrische Doppelschicht an der Grenzschicht zweier Flüssigkeiten, Verwey u. a. R. **92**, 226
— Leitfähigkeit dünner Quecksilberschichten. R. **93**, 345
— — in Beziehung zum Dispersionsgrad lyophiler Kolloide. Allgemeine Betrachtungen, Angelescu. O. **92**, 94. — Leitfähigkeit von Natrium- und Kalium-Palmitat- und Stearatlösungen in Gegenwart von ortho-Kresol, Angelescu und Woinarosky. O. **92**, 99. — Leitfähigkeit von Natrium- und Kalium-Palmitat- und Stearatlösungen in Gegenwart von meta- und para-Kresol, Angelescu und Woinarosky. O. **92**, 355. — Elektrische Leitfähigkeit von Natriumoleatlösungen in Gegenwart isomerer Kresole, Angelescu und Woinarosky. O. **93**, 199
— Polarisierbarkeit und elektrische Erregbarkeit bei Nitella, Umrath. R. **93**, 246
— Polarität und Auxintransport, Clark. R. **93**, 122
— Spitzenentladungen, ihre verschiedenen Formen und deren Bedeutung für das Wünschelrutenproblem, Wüst. R. **93**, 119
— und photoelektrische Eigenschaften sehr dünner Kaliumschichten auf Glas, Maciuc. R. **92**, 226
Elektrischer Widerstand und Lichtreflexionsvermögen bei tiefen Temperaturen kondensierter Metallschichten, ihre irreversiblen Änderungen, Suhrmann u. a. R. **93**, 117
Elektrisierung von Pulvern beim freien Fall, Morris. R. **93**, 118
Elektrizitätslehre, Einführung, Pohl. B. **93**, 126
Elektrizitätsleitung dünner Metallschichten, Lowell. R. **92**, 371
Elektrochemisches Praktikum, Müller. R. **92**, 253
Elektroden, polierte, unangreifbare, ihre polarographische Untersuchung, Taboury. R. **96**, 242
Elektrodialyse-Elektrophorese-Apparat für präparative kolloidchemische Zwecke, Dahl. O. **92**, 70
Elektrolytgehalt im intermizellaren Anteil kolloider Lösungen, seine Bestimmung, Wintgen. O. **93**, 257
Elektron, seine Ladung, Laby u. a. R. **92**, 229
Elektrophoretische Bildmuster, einfache, ihre Interpretation, Longsworth u. a. R. **92**, 233
— Eigenschaften der Thymonukleinsäure, Stenhagen u. a. R. **92**, 228
— Niederschlagsbildung, Hamaker. R. **92**, 228
Emailstaublunge, Gaubatz. R. **92**, 376
Emulsionen, ihre Herstellung mit Hilfe von Aktivbentonit, Erbslöh. R. **93**, 353
— ihre Stabilität und die elektrische Doppelschicht, Verwey. R. **92**, 228
Entkalkungsflüssigkeiten, vier Arten, und Einfluß der Erwärmung auf die Entkalkungs-Geschwindigkeit, Murayama u. a. R. **93**, 124
Entwicklungs-Beschleunigungen, Lüppo-Cramer. O. **92**, 221
Enzymatische Untersuchungen an Zerealien, Yamagishi. R. **93**, 348
Enzyme, Einfluß des monochromatischen Lichtes auf ihre Wirkung, Murakami. R. **92**, 237
Erden, seltene, ihre Wirkungsweise, Oelkers. R. **92**, 374
Erdöl s. Öl.
Erzführung des Kupfermergels der Haaseler und der Gröditzer Mulde in Schlesien, Neuhaus. R. **93**, 244
Exosmose und Speicherung von Salzen im Kartoffelknollengewebe unter Einfluß des Lichtes, Lepeschkin. R. **93**, 121
Explosions- und Brandgefahren der Leichtmetalle, Berger. R. **93**, 345

Fäden, elastische, ihre Prüfung mit der Neigungs-Streck-Maschine, Rhee. R. **93**, 351
Fadenmoleküle, dielektrische Untersuchungen an ihren Lösungen, Sakurada. R. **92**, 371
Fällung, gleichzeitige, von Bariumion mit Aluminium-, Chrom- und Ferrihydroxydgel, Lehrman u. a. R. **93**, 118
Farben. Witterungsbeständige Leuchtfarben, Fritz. R. **93**, 252
Farbstoffaufnahme, ihre Mechanismen, Bungenberg de Jong u. a. R. **92**, 118; **93**, 120
Farbstoffe. Absorptionsspektrum reversibler Polymerisate aus Chinolinfarbstoffen, Ecker. O. **92**, 35
— Fluoreszenz-Untersuchungen an Monomethin-zyanin-Farbstoffen, insbesondere an reversibel polymeren Monomethin-zyaninen, Katheder. O. **92**, 299; **93**, 28
— histologische, Prüfung ihrer Reinheit, Bugyi. R. **92**, 252
— saure, ihre vitale Aufnahme in Pflanzenzellen, Küster. R. **93**, 245
Färbung mit Muzikarmin nach P. Mayer, Sylvén. R. **92**, 253
Faserdegeneration, sekundäre, anatomische Auswertung und Erforschung nach lokalisierter subkortikaler Ausschaltung durch Elektrokoagulation, Weisschedel. R. **93**, 253
Faserschädigung durch mechanische Einflüsse beim Waschen, Schönleber. R. **92**, 378
Faserstoff. Röntgenographische Untersuchung des hochdispersen Verteilungszustandes, Hosemann. R. **93**, 352
Faserstoffe, Windeck-Schulze. B. **92**, 255
Ferment. Aktivierung des röntgenographisch amorphen Eisen(III)-hydroxyd-„Ferments" durch Spuren $Cu(OH)_2$, Krause. R. **93**, 242
Fermentforschung, ihre Methoden, Bamann und Myrbäck. B. **92**, 379; **93**, 125
Fette, ihre Autoxydation und Antioxydantien. Autoxydation von Ölsäure, Methyloleat, Oleylalkohol und cis-9-Oktadezen, Deatherage u. a. R. **92**, 233
Filme an der Zwischenfläche flüssig-flüssig, Alexander u. a. R. **92**, 227
— aus Zellulosederivaten, ihre Untersuchung durch Elektronenbeugung, Kakinoki. R. **92**, 226
— Beziehung zwischen der wahren Struktur dünner Goldschichten und der durch Elektronenbeugung festgestellten, Was. R. **92**, 370
— Deutung der Anomalien der optischen Konstanten dünner Metallschichten, David. R. **92**, 370
— Die elektrischen und photoelektrischen Eigenschaften sehr dünner Kaliumschichten auf Glas, Maciuc. R. **92**, 226
— Die irreversiblen Änderungen des elektrischen Widerstandes und des Lichtreflexionsvermögens von bei tiefen Temperaturen kondensierten Antimon-, Arsen-, Tellur-, Eisen- und Silberschichten, Suhrmann u. a. R. **93**, 117

Filme, Dünne Metallschichten, Perucca. R. **93**, 242
— Durchlässigkeit von Anstrichfilmen. Potentialmessungen von Anstrichfilmen auf Glaselektroden, Niesen. R. **93**, 116
— Durchlässigkeit von Metallmembranen für zweiatomige Gase, Barber. R. **93**, 117
— Durchsichtige Aluminiumoxydfilme, Vollrath. R. **93**, 242
— Ein elektrisches Meßverfahren der Dicke von Zellulosefilmen, besonders das Heißlackieren, Stephenson. R. **93**, 242
— Elektrizitätsleitung dünner Metallschichten, Lowell. R. **92**, 371
— geriebene, von Bariumstearat und Stearinsäure, Germer u. a. R. **92**, 115
— Herstellung dünner Metallfolien, Fenner. R. **92**, 116
— Herstellung und Struktur orientierter Metallschichten, Smith u. a. R. **92**, 370
— Katalytische Aktivität und Kristallorientierung metallischer Schichten, Beeck u. a. R. **92**, 370
— Kinetik der Bildung von Sauerstoffschichten auf Wolfram, Morrison u. a. R. **92**, 227
— Kontaktpotential eines Jodfilms auf Wolfram, Copley. R. **93**, 117
— Struktur eines oxydierten Siliziumfilms, Kamogawa. R. **93**, 117
— und Metalloberflächen, untersucht durch elektrolytische Reduktion, Campbell u. a. R. **93**, 345
Filtration. Flüssigkeitsdurchgang durch poröse Kohle, Hatfield. R. **92**, 250
— Theorie, Prockat. R. **92**, 250
— von Suspensionen, Entwicklung und jetziger Stand ihrer Theorie, Brieghel-Müller. O. **92**, 285
Filtrationsmethoden, neuere, in der chemischen Industrie, Matthias. R. **93**, 124
Filtrationsuntersuchungen, Brieghel-Müller. O. **93**, 297
Flockung von Suspensionen durch Licht, Jung u. a. R. **93**, 118
Fluoreszenzuntersuchungen an Monomethinzyanin-Farbstoffen, insbesondere an reversible polymeren Monomethin-zyaninen, Katheder. O. **92**, 299; **93**, 28
Fluoreszierende Substanzen in der Pathologie, Kawase. R. **92**, 118
Flüssigkeiten, ihre molekulare Struktur im Modellversuch, Kast u. a. R. **92**, 228
— Theorie, Fürth u. a. R. **93**, 116
— zwei, elektrische Doppelschicht an ihrer Grenzschicht, Verwey u. a. R. **92**, 226
Formdoppelbrechung, ihre Aufhebung durch Druck, gezeigt am Periostracum von Mytilus edulis, Kessel. R. **93**, 122
Fraktionierung nichtplastischer Pulver durch Sedimentation in Wasser, Lull u. a. R. **92**, 233
— polymolekularer Stoffe durch Verteilung zwischen zwei flüssigen Phasen, Schulz u. a. R. **92**, 230
Funktion und graphische Darstellung, Lietzmann. B. **92**, 379

Gärung der Zitronensäure durch Aspergillus niger unter Einfluß von Kolloiden, Jakobi u. a. R. **92**, 239
Gase, neues Verfahren zur Untersuchung ihrer Adsorption bei sehr geringen Drucken und die Eigenschaften adsorbierter Sauerstoffschichten auf Wolfram, Morrison u. a. R. **92**, 227
— nichtpolare, ihre Adsorption auf Alkalihalogenid-Kristallen, Orr. R. **92**, 225
— und Dämpfe, neue Methode zur Messung ihrer Adsorption an festen Oberflächen, Chambers u. a. R. **92**, 373
Gasmaske. Kautschuk für Armeegasmasken, Barker. R. **93**, 350
Gelatine—Wasser-System, dielektrisch untersucht, Fricke u. a. R. **92**, 116
Gelatinelösungen, Wirkung von Salzen auf ihre Oberflächenspannung, Belton. R. **93**, 346
Gene, ihr chemischer Feinbau in Beziehung zur Vererbung, Abderhalden. R. **92**, 375
— ihre Photosensibilisierung? Döring. R. **93**, 122
Geologie. Streifzüge eines Geologen durch Ecuador, Wurm. R. **93**, 243
Geologisch-Paläontologisches Institut Halle a. d. S. seit 10 Jahren, Weigelt. B. **92**, 380
Gerberei. Formaldehydgerbung in Beziehung zu der Konstitution des Kollagens, Highberger u. a. R. **92**, 120
— Gleichheit der Röntgendiagramme von gegerbten und von mechanisch deformierten Kollagenfasern, Highberger u. a. R. **92**, 120
Gerbung. Einfluß organischer Verbindungen bei der Chromgerbung, Holland. R. **93**, 123
Gerinnungssysteme, gereinigte, und die Thrombinwirkung und Fibrinolyse, Hudemann. O. **92**, 189
Geschirrspülen mit Natriummetaphosphat, Hall u. a. R. **92**, 377
Geschwulstforschung, experimentelle, Anwendung von Gefriertemperaturen, Klinke. R. **92**, 240
Gewebe, bösartige und normale, ihr Überleben nach Einfrierung bis zu — 253° C, Klinke. R. **92**, 374
— geschädigte, ihre Biologie, Brock. R. **93**, 250
— saftreiche, ein Mikroverfahren zu ihrer kryoskopischen Untersuchung, Mosebach. R. **92**, 117
— Verhalten des Retikulargewebes der tierischen Haut, Roddy u. a. R. **92**, 244
Gewebewachstum in vitro unter Einfluß der Dialyse von Extrakt aus Embryonalgewebe, Tazima. R. **92**, 236
Gewitter, seine elektrische Natur, Roßmann. R. **92**, 234
Gewitterelektrizität, ihre Entstehung, Findeisen. R. **93**, 347
Gießschlicker, Verwendung organischer Dispersionsmittel, Sproat u. a. R. **92**, 242
Gift. Aktivierung geringer Mengen von Darmgiften durch Aktivierung, Daxer u. a. R. **93**, 253
Gitterkonstanten, ihre Präzisionsbestimmung nach der asymmetrischen Methode, Straumanis u. a. B. **92**, 254
Gitterstörungen, ihre Röntgenuntersuchung, Fricke. R. **93**, 116
Glas. Festigkeitssteigerung von Quarzglas durch Temperaturerhöhung, Dawihl u. a. R. **93**, 123
— geschmolzenes, seine Oberflächenspannung, Parmelee u. a. R. **93**, 350
— Hydrothermische Aufnahme des Wassers in den Silikaten, besonders in Gläsern, Eitel. R. **93**, 243
— irideszierendes, seine Struktur und sein optischer Charakter, Raman u. a. R. **93**, 349
— „Zinkoxyde“ in seiner Industrie, Springer. R. **92**, 243

Glasgalle, Beobachtungen bei ihrem Auftreten, Jebsen-Marwedel. R. **93**, 349
Glasgespinst, seine Verwendung zu Staubfiltern. R. **93**, 348
Glasuren. Ritzhärte der Tafelgeschirr- und Fliesenglasuren, Fujii-Karekoto. R. **93**, 349
Gleiten auf Eis und Schnee, sein Mechanismus, Bowden u. a. R. **92**, 116
Gletscherfluß, sein Mechanismus, Perutz. R. **93**, 346
Glukosamin und pathogene Bakterien, Kuroya u. a. R. **93**, 347
Glykolyse, Brock u. a. R. **92**, 238
Gold. Keimgoldsole, Baker u. a. R. **93**, 243
Goldschichten, dünne, Beziehung zwischen ihrer wahren Struktur und der durch Elektronenbeugung festgestellten, Was. R. **92**, 370
— dünne, ihre optischen Konstanten aus Intensitäts- und Polarisationsmessungen, Sommer. R. **92**, 370
Goldsol-Reaktion, ihr Mechanismus beim Protein des Tabakmosaik- und Kartoffel-X-Virus, Kausche. R. **92**, 372
Gonokokken, ihre Resistenz in vitro bei Temperaturen von 50° C, 45° C und etwa 41,5° C, van Putte. R. **93**, 249
Gramineen-Filamente, ihr Streckungswachstum, Schoch-Bodmer. R. **92**, 117
Grenzemulsionen, Wagner. R. **93**, 352
Gummiarabikum-Lösungen, die für intravenöse Injektionen benutzt werden, osmometrische Studie, Butt u. a. R. **93**, 245

Haare, menschliche und tierische, Atlas, Lochte. B. **93**, 255
Hagel, seine Bildung und Auflösung, Roßmann. R. **92**, 234
Hämatit, seine Aktivierung, Bhatnagar u. a. R. **93**, 116
Hämoglobin, spezifischer Einfluß der Kohlensäure auf seine Sauerstoffbindungskurve, Hermann u. a. R. **93**, 247
Harz. Ein neuer Kunstharzlagerwerkstoff und seine Anwendung bei Achslagern, Mäkelt. R. **93**, 253
— Vordringen der Kunstharzanstrichstoffe im Korrosionsschutz, Koken. R. **92**, 124
Harze, künstliche, aus Anilin und Formaldehyd, Scheele. O. **93**, 1
Haut. Verhalten des Retikulargewebes der tierischen Haut, Roddy u. a. R. **92**, 244
Hautfarbstoff, Fuhs. R. **93**, 245
Hefe, Einfluß des p_H auf ihre Vitalfärbung, Guillermond u. a. R. **93**, 253
Hefezellen, Beeinflussung ihrer Giftresistenz durch Strahlen des Sonnenspektrums, Lepeschkin. R. **93**, 246
Helium und Wasserstoff, ihre Diffusion durch chemisch-resistentes Pyrexglas, Taylor u. a. R. **92**, 225
Herzfehler. Gewebsbild des kleinen Kreislaufes bei entzündlichen Herzfehlern und seine Bedeutung für das klinische Krankheitsbild, Bredt u. a. R. **93**, 248
Herzkrankheiten. Zirkulationswirkungen intravenöser Injektionen von 50proz. Dextrose- und Sukroselösungen bei Patienten mit Herzkrankheiten, Ellis u. a. R. **92**, 236
Heyden, Jahrbuch 1939. B. **92**, 381
Holz als Rohstoff, Trendelenburg. B. **92**, 256
— feuchtes, seine Aufnahmefähigkeit von Holzschutzmitteln, Ramstetter. R. **92**, 246
— Wirkung der Verdauung auf die Holzstruktur, Bixler. R. **92**, 122
Holzkonservierung durch Pentachlorphenol, Carswell u. a. R. **92**, 246
Holzöl, Wulf. R. **93**, 123
Holzpolyosen, ihre Konstitution, Husemann. R. **92**, 230
Humussäuren und verwandte Stoffe, ihre Oxydationslösungen, Niklas und Genninger. O. **93**, 225
Hydratzellulose, ihre Umwandlung in natürliche Zellulose: Mechanismus der Umwandlung und Stabilität der Zellulosen, Kubo. O. **93**, 338
Hydrosole, positive, und die Burton'sche Regel, Kauffmann. Allgemeiner und präparativer Teil. O. **92**, 343. Koagulationsmessungen. O. **93**, 86
Hydroxyde, laminardisperse, und basische Salze zweiwertiger Metalle, Feitknecht. O. **92**, 257; **93**, 66
Hymenophyllaceen, physiologische Studien, Härtel. R. **93**, 121

Indigosole und ihr adsorptives Verhalten, Ruggli u. a. R. **93**, 123
Indikatoren aus künstlich radioaktiven Stoffen, Aten. R. **92**, 118
Infrarot, nahes, und Teilchengrößenbestimmung, Gamble u. a. R. **92**, 371
Infusionslösungen, Weichardt. R. **92**, 123
Injektionen, intravenöse, osmometrische Studie über Gummiarabikum-Lösungen, die dafür benutzt werden, Butt u. a. R. **93**, 245
— intravenöse, von 50proz. Dextrose- und Sukroselösungen, ihre Zirkulationswirkungen bei Patienten mit Herzkrankheiten, Ellis u. a. R. **92**, 236
— intravenöse, von Gummiarabikum, ihr Einfluß auf die Blutplasmaproteine, Yuile u. a. R. **92**, 236
Insekten, Permeabilität ihrer Oberhaut, Hurst. R. **92**, 236
Intermizellarer Anteil kolloider Lösungen, Bestimmung seines Elektrolytgehaltes, Wintgen. O. **93**, 257
Interstellare Materie, Lambrecht. R. **92**, 228
— Verfärbung der interstellaren Materie außerhalb von Dunkelwolken, Lambrecht. R. **93**, 346
Interstellarer Raum, Bildung größerer aus kleineren Teilchen, Corlin. R. **92**, 373
Ionenantagonismus und Kappenplasmolyse, Höfler. R. **92**, 118
Ionenfolgen für die Aufhebung von Komplexsystemen, Bank u. a. R. **93**, 122
Isolatoren, Sekundärelektronenemission und Aufladeerscheinungen, Hintenberger. R. **92**, 229
Isoliersteine, feuerfeste, Funk. P. B. **93**, 127
Isolierstoffe, elektrotechnische, ihre Prüfung und Bewertung, Nitsche und Pfestorf. B. **92**, 381
— Theorie, Böning. O. **92**, 136

Jodfilm auf Wolfram, sein Kontaktpotential, Copley u. a. R. **93**, 117
Jupiter, chemische Natur der Färbung in seinen Wolken, Wildt. R. **93**, 120

Kalium, Mechanismus seiner Anreicherung durch Zellen, Conway u. a. R. **92**, 374
Kaliumschichten, sehr dünne, auf Glas, ihre elektrischen und photoelektrischen Eigenschaften, Maciuc. R. **92**, 226
Kälte- und Lebensmitteltechnik, Plank u. a. B. **92**, 380
Kaltreckung und Verfestigung, Theorie, Masing. R. **93**, 349
Kalziumkarbonat, übermikroskpische Untersuchung seiner Erstausscheidung aus wässeriger Lösung, Radczewski u. a. R. **92**, 373
Kampfstoffe, ihre Chemie, Sartori. B. **92**, 254
Kanzerogene Substanzen, ihre Wirkungsweise, Brock u. a. R. **93**, 250
Kaolin, seine Konstitution und sein Verhalten beim Erhitzen auf höhere Temperaturen, Meier. R. **92**, 235
— Teilchengrößenverteilung und ihr Einfluß auf die Eigenschaften der Streichkaoline, Lyons. R. **92**, 121
— Vorgänge, welche in ihm bei allmählich ansteigender Erhitzung in Gegenwart von Luft und anderen Fremdgasen stattfinden, Hüttig und Herrmann. O. **92**, 9
Kaoline, ihr Mineralbestand, besonders die kolloiden Größenordnungen, Jasmund. R. **92**, 117
— ihre Chemie und Technologie, besonders ihre Anwendung in der Füllstofftechnik, Schmucker u. a. R. **92**, 243
Kapazitäten, dielektrische Verluste und Dielektrizitätskonstanten, Präzisionsmessungen, Blechschmidt. B. **92**, 254
Kapillaranalytische Studien, Kocsis u. a. R. **93**, 243
Kapillarsysteme: Die Kanalzahl-Verteilungskurve für polykapillare Kanalsysteme, Manegold, Komagata und Albrecht. O. **93**, 166
Kappenplasmolyse und Entmischungsvorgänge, zugleich die Salznekrose des Zytoplasmas, Kaiserlehner. R. **92**, 239
— und Ionenantagonismus, Höfler. R. **92**, 118
Kapriblau-Effekt, Lüppo-Cramer. R. **92**, 243
Karotinoide, Einmolekülagen, Fox u. a. R. **92**, 226
Kartoffelknollen, Einfluß des Lichtes auf Exosmose und Speicherung von Salzen in ihrem Gewebe, Lepeschkin. R. **93**, 121
Karyokinese, Vergleich der Wirkungsart einiger Stoffe, welche sie hemmen, Gavaudan. R. **93**, 250
Katalysatoren, hydrierende, aus Gemischen von Kupfer und Chromoxyd, Ipatieff u. a. R. **93**, 242
— Modifikatoren und die Spezifität von Lebensvorgängen, Alexander. R. **92**, 238
Katalytische Aktivität und Kristallorientierung metallischer Schichten, Beeck u. a. R. **92**, 370
Kautschuk, Limbach. B. **92**, 381
— Beeinflussung durch individuelle Einarbeitung von Vulkanisationsagenzien, Twiss. R. **92**, 245
— Beziehungen zwischen Vulkanisation und Verstärkung, Park. R. **92**, 244
— Das Einfrieren normaler Flüssigkeiten und von Flüssigkeiten mit „fixierter" Struktur wie Kautschuk und Kunstharze, Ueberreiter. R. **92**, 124
— Der Temperaturkoeffizient der Vulkanisation, Gerke. R. **92**, 245
Kautschuk, Die Vulkanisation vom thermodynamischen Gesichtspunkt aus betrachtet, Williams. R. **92**, 245
— Einfluß seiner Variabilität auf die Vulkanisation, Hastings u. a. R. **92**, 245
— Einfluß von Regeneratkautschuk auf den Vulkanisationstemperatur-Koeffizienten, Coe. R. **92**, 245
— für Armeegasmasken, Barker. R. **93**, 350
— gestreckter, Strukturstudien seiner Vulkanisation, Hauser u. a. R. **92**, 120
— 100 Jahre seiner Vulkanisation, Kirchhof. R. **93**, 252
— Messen seiner Plastizität, Widenor. R. **92**, 120
— Prüfung elastischer Fäden mit der Neigungs-Streckmaschine, Rhee. R. **93**, 351
— seine Vulkanisation, Fisher. R. **92**, 120; **93**, 123
— Tagesforderung an die Beschleunigerforschung, Neal. R. **92**, 120
— Theorien über die Beschleunigung, Sebrell. R. **92**, 245
— unter Einwirkung von Ozon, Norton. R. **92**, 376
— vulkanisierter, seine Oxydation. Einfluß von Temperatur, Vulkanisationsgrad und Dicke, Kemp u. a. R. **92**, 245
— Zement-Latex-Mischungen, ihre Zusammensetzung und Anwendung, Stern. R. **93**, 351
— s. a. Latex
Kautschukbeschleuniger, organische, Sibley. R. **92**, 376
Kautschukvulkanisation, Fisher. R. **92**, 244
Keramik, Fortschritte seit 1926, Funk. R. **92**, 243
— Neuerungen: Feuerfetse Isoliersteine. — Verbindung keramischer Körper mit Metall und Glas. Funk. P. B. **93**, 127, 355
Kettenmoleküle und anomale osmotische Effekte, Klages. O. **93**, 19
Kieselsäure, ihre Fällung durch Gelatine, Weiß u. a. R. **93**, 119
— in Wasser gelöst, ihre chemischen Eigenschaften und ihr Einfluß auf den Hochdruckkesselbetrieb, Splittgerber. R. **92**, 249
Kieselsäurenährboden bei der Keimzahlbestimmung im Wasser, Hollborn. R. **93**, 249
Kieselsäurenährböden zur Stuhluntersuchung, Hettche u. a. R. **93**, 249
Koagulationsgeschwindigkeit unter Einfluß eines Wechselfeldes: Negative Silberjodidsole; Wolframsäuresole, Hermans. R. **93**, 118
Koazervate. Morphologische Studien an Komplexkoazervaten. Flüssige bzw. gelatinierte Schaum- und Hohlkörper, Bungenberg de Jong u. a. R. **93**, 121
Kohlenoxyd und kohlenoxydhaltige Gase, ihre zerstörenden Wirkungen, Baukloh. R. **93**, 118
Kohlenstoff, amorpher, seine Umwandlung in die kristalline Form, Celebi. R. **92**, 373
— seine Kristallchemie, Hofmann. R. **92**, 234
Kohlenstoffdioxyd, seine Chemisorption an reduziertem Eisen, Kawakita. R. **92**, 372
Kohlenwasserstoffe, aliphatische, ihre Ausbreitung auf festen Oberflächen, Herzog. O. **92**, 227
Kohlenwasserstoffrest, seine chemische Konstitution und die Oberflächenaktivität einiger Natriumsulfonatlösungen, Turkiewicz. O. **92**, 208
Koks, Röntgenaufnahmen, Biastoch u. a. R. **93**, 120

Kollagen, sein isoelektrischer Punkt, Highberger. R. **92**, 120
— seine chemische Zusammensetzung, Schneider. R. **92**, 246
Kollagenfasern, Gleichheit der Röntgendiagramme von gegerbten und mechanisch deformierten, Highberger u. a. R. **92**, 120
Kolloide Lösungen, Bestimmung des Elektrolytgehaltes in ihrem intermizellaren Anteil, Wintgen. O. **93**, 257
Komplexsysteme, Ionenfolgen für ihre Aufhebung, Bank u. a. R. **93**, 122
Kondensationsvorgänge in der freien Atmosphäre Paul. R. **92**, 234
Konstitution hochpolymerer Kunststoffe, Staudinger u. a. R. **92**, 231
— von Salepmannan, Husemann. R. **92**, 231
Kontraktionsvorgänge am Netz und Mesenterium, besonders das Verhalten der Zellkerne, Niessing. R. **92**, 240
Korrosionsschutz durch Anstriche mit Kunstharz, Koken. R. **92**, 124
— metallischer Werkstoffe und ihrer Legierungen, Kröhnke und Masing. B. **92**, 379
— und Oberflächenverschönerung durch Nickel-, Kupfer- und Chromüberzüge, Sacchi. R. **92**, 376
Kreislaufforschung, Verhandlungen der Deutschen Gesellschaft für Kreislaufforschung, 13. Tagung: Kreislauf und Atmung, Koch. B. **93**, 256
Kristallchemie des Kohlenstoffes, Hofmann. R. **92**, 234
Kristalle. Adsorption nichtpolarer Gase auf Alkalihalogenidkristallen, Orr. R. **92**, 225
— Atomabstände in kleinen Graphitkristallen und die Bindung im Gitter, de Boer. R. **93**, 347
— Bildung von Farbzentren in KJ-Kristallen, Vossnack. R. **92**, 229
— Der disperse Bau der festen Realkristallsysteme und seine thermodynamische Begründung, Balarew. O. **92**, 179
— Einbau chemisch definierter Zusätze in Alkalihalogenidkristalle, Akpinar. R. **92**, 373
— Farbzentren in KCl-Kristallen mit kleinen Zusätzen von Erdalkalichloriden, Pick. R. **92**, 117
— Fensterreifkristalle, Nakaya u. a. R. **92**, 234
— ihr Wachstum auf Kalzitoberflächen, Finch u. a. R. **93**, 347
— ihr Wachstum aus einem Dampfstrom, Haward. R. **93**, 116
— Lichtelektrische Ersatzleistung in Alkalihalogenid-Kristallen. R. **92**, 229
— Mikrokristallisation an übersättigten Lösungen, Tschermak-Seysenegg. R. **92**, 373
— Neuartige, strukturempfindliche photochemische Erscheinung an Kristallen, Hedvall u. a. R. **92**, 373
— Röntgenuntersuchung von Gitterstörungen, Fricke. R. **93**, 116
— Thermoionische und adsorptive Eigenschaften der Oberfläche eines Wolfram-Einkristalls, Martin. R. **92**, 225
Kristallisationselektrizität, Tschermak-Seysenegg. R. **92**, 373
Kristallstruktur-Untersuchung und ihre Aufgaben in der Technik, Kleber. B. **93**, 254
Kunstharz. Anwendung von Ionenaustauschern auf Kunstharzbasis zur Entsalzung von Wässern, Richter. R. **92**, 124
Kunstharzanstrichstoffe, ihr Vordringen im Korrosionsschutz, Koken. R. **92**, 124
Kunstharz-Lagerwerkstoff und seine Anwendung bei Achslagern, Mäkelt. R. **93**, 253
Kunstharze aus Anilin und Formaldehyd, Scheele. O. **93**, 1
Kunstharzpreßstoffe und andere Kunststoffe, Mehdorn. B. **93**, 255
Kunststoffe, hochpolymere, ihre Konstitution, Staudinger u. a. R. **92**, 231
— ihre Bedeutung für das Textilgebiet. R. **93**, 354
— ihre Chemie und Technologie, Houwink. B. **92**, 125
— ihre Verwendung in der Textilveredlungsindustrie, Peter. R. **93**, 354
— Innere und äußere Weichmachung makromolekularer Stoffe, Ueberreiter. R. **93**, 124
— Mikrozerreißmaschine zur mikrophotographischen Untersuchung von Kunststoffen, Pöschl. R. **92**, 232
— Neue Vinyl-Thermoplaste, Merrill. R. **92**, 378
— Nylon in England, Curwen. R. **92**, 378
— organische, ihre Chemie, Huntenberg. B. **92**, 255
— Verwendungsmöglichkeiten der Proteine in der Fabrikation plastischer Massen, Delorme. R. **92**, 378
Kunststofftagung, Schläpfer. B. **93**, 354

Laboratoriums-Taschenbuch für Chemiker, Pharmazeuten, Mediziner und Physiker. Logarithmische Rechentafeln, Küster. B. **92**, 254
Lager aus plastischem Material, ihre Eigenschaften und Verformung, Tichvinsky. R. **92**, 378
Laminardisperse Hydroxyde und basische Salze zweiwertiger Metalle, Feitknecht. O. **92**, 257; **93**, 66
Latex. Hevealatex großer Teilchengröße, Mc Gavack. R. **92**, 246
Latexvulkanisation, Bradley. R. **92**, 246
Lebensmittel- und Kältetechnik, Plank u. a. B. **92**, 380
Leguminosenbakterien in Beziehung zum austauschbaren Ca- und H-Ion des kolloiden Bodenanteils, Mc Calla. R. **92**, 236
Leichtmetalle, ihre Brand- und Explosionsgefahren, Berger. R. **93**, 345
Leimfestigkeit, Prüfungen, Edge u. a. R. **92**, 234
Licht, seine Flockungswirkung auf Suspensionen, Jung u. a. R. **93**, 118
Lichtstreuung an dünnen Metallschichten, David. R. **92**, 370
Liesegang- und Muskeldruck-Wellen, Carey. R. **92**, 235
Lignin, seine Chemie, Bailey. R. **92**, 122
— seine Isolierung durch Benzylalkohol, Friedman u. a. R. **92**, 122
Liquorfibrin, seine Struktur, Ruska u. a. R. **93**, 245
Logarithmische Rechentafeln, Küster. B. **92**, 254
Luft, Öl- und ölartige Bestandteile darin, Cauer. R. **92**, 240
— Schallabsorption in feuchter und nebelhaltiger Luft, Hiedemann. R. **92**, 241

Luminiszenz reiner Radium- und Bariumverbindungen, Kabakjian. R. **93**, 116

Lyophile Kolloide, Beziehungen zwischen ihrer elektrischen Leitfähigkeit und ihrem Dispersionsgrad, Angelescu u. a. O. **92**, 94, 99, 355; **93**, 199

Makromolekulare Stoffe, ihre innere und äußere Weichmachung, Ueberreiter. R. **93**, 124

— Verbindungen, Staudinger u. a. R. **92**, 229, 230, 231

Maul- und Klauenseuche-Virus aus infektiösem Serum, seine Anreicherung durch Fällung mit Azeton und mit Ammoniumsulfat, Hobohm. R. **93**, 250

Medikamente, ihre perkutane Applikation durch Ultraschall, Florstadt u. a. R. **92**, 237

Membranen, Feinbau von Parenchymmembranen, Schaede. R. **93**, 122

— Maximaler hydrostatischer Druck im Osmometer bei Verwendung trockner Kollodiummembranen, Lepeschkin. R. **92**, 371

— Polarisationsstudien an Kollodiummembranen und synthetischer Protein-Lipoid-Membranen, Spiegel-Adolf. R. **92**, 227

Mergel. Erzführung des Kupfermergels der Haaseler und der Gröditzer Mulde in Schlesien, Neuhaus. R. **93**, 244

Mesenchymkulturen, mechanische und thermische Beeinflussung ihres Mutterstücks, Pfeiffer. R. **92**, 374

Meßtechnik, photographische, Fink. B. **92**, 380

Metalle. Abfallprobleme der Eisen- und Stahlindustrien, Hodge. R. **92**, 242

— Abfallprobleme in der Hüttenindustrie der Nichteisenmetalle, Swain. R. **92**, 242

— amorphe, Zahn u. a. R. **93**, 349

— elektrisch niedergeschlagene, Wirkung fremder Metallionen auf ihre innere Struktur, Hirata u. a. R. **93**, 123

— Experimenteller Beweis für die sekundäre Ausscheidung der Metalle an der Kathode und bei der Elektrolyse komplexer Salze, Glazunow u. a. R. **92**, 242

— Keimbildung in ihren Schmelzen, Horn u. a. R. **93**, 349

— Porosität von Nickel-, Kupfer- und Chromüberzügen für Korrosionsschutz und Oberflächenverschönerung, Sacchi. R. **92**, 376

— reine, ihre Reibung und der Einfluß absorbierter Gase, Bowden u. a. R. **92**, 116

— Theorie der Kaltreckung und der Verfestigung, Masing. R. **93**, 349

— zweiwertige, laminardisperse Hydroxyde und basische Salze, Feitknecht. O. **92**, 257; **93**, 66

Metallfolien, dünne, ihre Herstellung, Fenner. R. **92**, 116

Metallische Werkstoffe und ihre Legierungen, ihr Korrosionsschutz, Kröhnke und Masing. B. **92**, 379

Metallmembranen, ihre Durchlässigkeit für zweiatomige Gase, Barber. R. **93**, 117

Metallniederschläge, glänzende, ihre galvanische Abscheidung, Wittum. R. **93**, 349

Metallschichten, dünne, Perucca. R. **93**, 242

— dünne, Deutung der Anomalien ihrer optischen Konstanten, David. R. **92**, 370

— dünne, ihre Elektrizitätsleitung, Lowell. R. **92**, 371

— ihre katalytische Aktivität und Kristallorientierung, Beeck u. a. R. **92**, 370

— orientierte, ihre Herstellung und Struktur, Smith u. a. R. **92**, 370

Meteorologie und Klimatologie. Bestimmung von Luftbeimengungen und Bedeutung chemischer Untersuchungsmethoden, Quitmann. R. **92**, 119

Meteorologische Erscheinungen auf dem Ozean und das elektrische Erdfeld, Aliverti u. a. R. **93**, 120

Mikroanalyse mittels anorganischer Chromatographie, Schwab. R. **92**, 233

Mikroorganismen, ihre Isolierung mit Hilfe des Mikromanipulators, Christophersen. R. **93**, 249

Mikroskopie. Der Objektträger-Vibrator, ein neues Hilfsgerät der Übermikroskopie und Mikroskopie, v. Ardenne. O. **93**, 158

Mikrozerreißmaschine zur mikrophotographischen und mikrokinematographischen Untersuchung von Kunststoffen, Pöschl. R. **92**, 232

Milzbrandbazillus, seine Virulenz, v. Buza. R. **93**, 249

Mischkörper, Bestimmung und Berechnung ihrer DK, Wachholtz und Franceson. O. **92**, 75, 158; **93**, 234

Mischungen, vollkommen gleichmäßige, Schwierigkeit ihrer Herstellung, Vaubel. R. **93**, 119

Molekulare Struktur der Flüssigkeiten im Modellversuch, Kast u. a. R. **92**, 228

Moleküle. Anomale osmotische Effekte an Kettenmolekülen, Klages. O. **93**, 19

— Dielektrische Untersuchungen an Lösungen von Fadenmolekülen. R. **92**, 371

— Zerreiben von Makromolekülen. Versuch einer Erklärung der depolymerisierenden Wirkung von Ultraschallwellen, Schmid. R. **93**, 346

Monomethin-zyanin-Farbstoffe, Untersuchung ihrer Fluoreszenz, insbesondere die reversibel polymerer Monomethin-zyanine, Katheder. O. **92**, 299; **93**, 28

Monomolekulare Lagen von Karotinoiden, Fox u. a. R. **92**, 226

— Schichten, Ausbreitung und Viskosität, Joly. R. **92**, 226

— — ihre Untersuchung mittels Elektronenstrahlung, de Wael. R. **93**, 346

— — mit Punkten homogener Umwandlung, Dervichian. R. **92**, 226

— — Umwandlungen höherer Ordnung, Dervichian u. a. R. **92**, 226

Mutationen, neue Forschungen zu ihrer experimentellen Erzeugung, Stubbe. R. **93**, 248

Mutationsauslösende Wirkung der Röntgenstrahlen durch Einbringung schweratomiger Salze in den Organismus, Buchman u. a. R. **92**, 375

Muzinase, Robertson u. a. R. **92**, 375

Narkosetheorie, neue, physikochemische Grundlagen, Seelich. R. **93**, 248

Natrium, atmosphärisches, Chepman. R. **93**, 120

Natrium- und Kalziumwirkung, biologische, Modellversuche, Seelich. R. **93**, 247
Natriummetaphosphat, sein hygienischer Wert beim Geschirrspülen, Hall u. a. R. **92**, 377
Natriumsulfonatlösungen, ihre Oberflächenaktivität, und die chemische Konstitution des Kohlenwasserstoffrestes, Turkiewicz. O. **92**, 208
Nebelkammer für Vorlesungsversuche, Hilsch. R. **92**, 116
Nerven. Verteilung anorganischer Stoffe im Nervengewebe, Hintzsche. R. **92**, 251
Netzmittel, Dispergier- und Waschmittel. Patente, Müller und van der Werth. B. **93**, 255
Niedermolekulare und makromolekulare Chemie, Staudinger. R. **92**, 229
Niederschläge. Übermikroskopische Untersuchung der Erstausscheidung von Kalziumkarbonat aus wässeriger Lösung. R. **92**, 373
Niederschlagsbildung durch Elektrophorese, Hamaker. R. **92**, 228
Nieren und Speicheldrüsen bei der Ausscheidung von Wismut, Brabant. R. **92**, 118
Nitrozellulose, ihre Löslichkeit, Wadano. O. **93**, 324
Nylon in England, Curwen. R. **92**, 378

Oberflächen. Ausbreitung aliphatischer Kohlenwasserstoffe auf festen Oberflächen, Herzog. R. **92**, 227
— Erkennung ihrer submikroskopischen Gestalt im Elektronenbeugungsbild, Molière. R. **93**, 117
Oberflächenaktive Stoffe, neue, Wilkes u. a. R. **93**, 123
Oberflächenaktivität einiger Natriumsulfonatlösungen und die chemische Konstitution des Kohlenwasserstoffrestes, Turkiewicz. O. **92**, 208
Oberflächenschutz von Zink und Zinklegierungen, Raub u. a. R. **92**, 116
Oberflächenspannung des geschmolzenen Glases, Parmelee u. a. R. **93**, 350
— des Quecksilbers unter Einwirkung von Kohlendioxyd, Bosworth. R. **93**, 345
— von Gelatinelösungen unter Einwirkung von Salzen, Belton. R. **93**, 346
— von Wasser und schwerem Wasser, Cockett u. a. R. **93**, 116
Öl. Abfallprobleme in der Erdölindustrie, Hill. R. **92**, 249
— Die technische Herstellung der Schmieröle, Mayer. R. **93**, 352
— Ein Verfahren der Reinigung von Schmierölen, Avsec. R. **93**, 242
— und ölartige Bestandteile der Luft, Cauer. R. **92**, 240
Oleum pini, seine Bedeutung für die Antisepsis, Lebduška u. a. R. **93**, 249
Optik, Einführung, Pohl. B. **93**, 254
Optische Aktivität, ihr Ursprung und ihre Erhaltung in der lebenden Masse, Gause. R. **92**, 238
— Konstanten dünner Metallschichten, Deutung der auftretenden Anomalien, David. R. **92**, 370
Osmometer. Maximaler hydrostatischer Druck im Osmometer bei Verwendung trockner Kollodiummembranen, Lepeschkin. R. **92**, 371
— neues, mit rascher Gleichgewichtseinstellung, Pöschl. R. **92**, 232
Osmotische Effekte, anomale, an Kettenmolekülen, Klages. O. **93**, 19
Ozean, meteorologische Erscheinungen und das elektrische Erdfeld, Aliverti u. a. R. **93**, 120

Paläophysiologische Untersuchungen an der fossilen Muskulatur aus der eozänen Braunkohle des Geiseltales bei Halle-Saale, Brenner. R. **92**, 238
Palmitat- und Stearatlösungen, ihre Leitfähigkeit in Gegenwart von ortho-Kresol, Angelescu und Woinarosky. O. **92**, 99
Papier. Bindung des Al-Ions und H-Ions im Papier, Launer. R. **93**, 351
— für Nahrungsmittelverpackung, Southwick. R. **92**, 121
— künstlich gealtertes, eine Reflexionsmethode zum Studium seiner Verfärbung, Tongren. R. **92**, 121
— Photokolorimetrische Bestimmung von Stärke im Papier, Simerl u. a. R. **92**, 247
— sein Verhalten gegen Beschwerung, Saeki u. a. R. **92**, 377
— seine Wasserdampfdurchlässigkeit, Oguri u. a. R. **92**, 121
— Sorption von Wasserdampf durch Material zur Papierherstellung, Seborg u. a. R. **92**, 122
— transparentes, seine Herstellung, Holzberger. R. **92**, 122
Papierbildende Fasern, ihre Flockung, Göbelhoff. R. **92**, 123
Papierleimung im Holländer mit Harz, ihre Chemie, Shniparkov. R. **92**, 122
Pappe und Papier, Durchgang der Luftfeuchtigkeit, Lehmann-Oliva. R. **92**, 247
Paraffinkohlenwasserstoffe, gasförmige, ihre quantitative Analyse durch Adsorption und Desorption, Ferber u. a. R. **92**, 232
Pathologie und fluoreszierende Substanzen, Kawase. R. **92**, 118
Parenchymmembranen, ihr Feinbau, Schaede. R. **93**, 122
p-Azoxyanisol, Die Feldstärkeabhängigkeit seiner Dielektrizitätskonstante, Maier. R. **92**, 371
Pektin als Wandbestandteil bei der Ontogenese des Baumwollhaares, Heß u. a. R. **93**, 348
Pektine, Bock u. a. R. **92**, 377
— ihre Analytik, Täufel u. a. R. **92**, 377
Pepsin, seine synthetische Wirkung, Kumamoto. R. **92**, 237
Pepsin-Trypsin-Bouillon, v. Vitéz. R. **93**, 249
Pflanzen. Absorption und Akkumulation anorganischer Ionen, Lundgårdh. B. **93**, 254
— Aufwärts- und Seitwärtsbewegung von Salzen in gewissen Pflanzen, angezeigt durch radioaktive Isotope des Kaliums, Natriums und Phosphors, Stout u. a. R. **92**, 237
— Einfluß des Windes auf die pflanzliche Transpiration, Gäumann u. a. R. **93**, 120
— höhere, Physiologie ihres Blutes, Speidel. R. **92**, 117
— Querwanderung in den Pflanzenteilen, Borgström. B. **93**, 354

Pflanzen, Rolle des Mangans bei der Nitratassimilation, Burström. R. **92**, 117
— unter Wirkung schneller Neutronen: Abnormes Mitoseverhalten bei Vicia faba, Nishina u. a. R. **93**, 247
— vitale Aufnahme saurer Farbstoffe in ihren Zellen, Küster. R. **93**, 245
p_H-Änderungen in röntgenbestrahlten Polyakrylsäurelösungen, Holzapfel. R. **92**, 372
Pharmakognosie, Mosig. B. **93**, 256
Pharmazie, Anwendung der chromatographischen Adsorptionsanalyse, Fichter. R. **93**, 124
— galenische, Brandrup. B. **93**, 355
Phenole und Natriumoleat, Viskositätsverhältnisse ihrer wässerigen Lösungen, Moore. R. **93**, 117
Photoelemente und ihre Anwendung, Lange. B. **93**, 126
Photographie. Analyse des Feinkorns stark und sehr stark belichteter Bromsilberkörner mit dem Universal-Elektronenmikroskop, v. Ardenne. R. **92**, 244
— Aluminat-Entwickler, Alburger. R. **93**, 123
— Das solarisierte latente Bild, Reardon. R. **93**, 252
— Der Kapriblau-Effekt, Lüppo-Cramer. R. **92**, 243
— Eine topochemische Wirkung beim Entwickeln nach dem Fixieren, Kornfeld. R. **92**, 119
— Entwicklungsbeschleunigungen, Lüppo-Cramer. O. **92**, 221
— Halogensilberfilme aus Hydratzellulose, Elvegård u. a. R. **92**, 243
— Mechanismus der Entwicklung, James. R. **92**, 119
— Natur der Photohaloide des Silbers und deren Beziehung zum latenten photographischen Bild, Socher. R. **92**, 376
— Reaktionsgeschwindigkeit und Oberflächeneigenschaften von Silberhalogeniden, James. R. **93**, 350
— Verfahren für physikalische Entwicklung, Mc Quown. R. **92**, 243
— Verstärker und Kornverfeinerung, Strauß. R. **92**, 119
— Zustand der Sensibilisierungsfarbstoffe auf dem Bromsilberkorn, Schöntag. R. **93**, 350
Photographische Emulsionen, Einfluß der Korngröße auf ihre Nachreifung, Trivelli u. a. R. **93**, 350
— — ihre Reifung, Wada u. a. R. **92**, 244
— Meßtechnik, Fink. B. **92**, 380
Photographischer Eberhard-Effekt und G. Eberhard, Falta. R. **92**, 119
Photoleitfähigkeit des farbstoffsensibilisierten Bromsilbers und der Mechanismus der Farbstoff-Sensibilisierung, Kameyama. R. **92**, 119
Physik, neue, auf Grundlage der klassischen, Leiri. B. **93**, 354
Physiologie, Verwendung radioaktiver Formen der gewöhnlichen Elemente, Barnett. R. **93**, 251
Physiologisch-Chemisches Praktikum, Abderhalden. B. **92**, 253
Physiologisches Praktikum. Allgemeines, Abderhalden. B. **93**, 256
Piezometrie der inneren Reibung, Umstätter. O. **92**, 169
Pigmente. Praktische Erfahrungen mit Eisenoxydpigmenten im Rostschutzanstrich unter Berücksichtigung der neuzeitlichen Anstrichmittel, Kneip. R. **93**, 350
Pigment-Leinöl-Suspensionen, dielektrische Messungen. Bestimmung und Berechnung der DK von Mischkörpern, Wachholtz und Franceson. O. **92**, 75, 158; **93**, 234
Planeten, Neues über ihre Entstehung, Jänecke. R. **93**, 243
Plasmalemma. Art der elektrischen Polarisierbarkeit und elektrischen Erregbarkeit bei Nitella, Umrath. R. **93**, 246.
Plasmolyse. Kappenplasmolyse und Entmischungsvorgänge, zugleich die Salznekrose des Zytoplasmas, Kaiserlehner. R. **92**, 239
Plastiden von Spirogyra, ihre Lipophanerose durch K-Oleat und andere Seifen, Eibl. R. **93**, 246
Plastische Massen, Beständigkeit ihrer physikalischen Eigenschaften, Delmonte. R. **92**, 378
— — Verwendung von Proteinen bei ihrer Fabrikation, Delorme. R. **92**, 378
Plastisches Material für Lager, seine Eigenschaften und Verformung, Tichvinsky. R. **92**, 378
Plastische Stoffe und Kohle, Megson u. a. R. **92**, 123
Plastograph von Brabender, Zimmermann. R. **92**, 233
Platinkarbonysol, seine Dialyse, Sano. R. **92**, 372
Platinkarbonylsole, Einfluß der Temperatur auf ihre Bildung, Sano. R. **92**, 116
Polarisationsoptische Arbeiten, neuere, auf dem Gebiete der Biologie, Schmidt. R. **93**, 122
Polarisationsstudien an synthetischen Protein-Lipoid-Membranen, Spiegel-Adolf. R. **92**, 227
Poliermittel, Prüfung ihrer Eignung, König. R. **92**, 248
Pollen. Zytogenetische Röntgenversuche im reifenden Pollen von Antirrhinum majus, Marquardt u. a. R. **93**, 247
Polyakrylsäurelösungen, röntgenbestrahlte, ihre p_H-Änderungen, Holzapfel. R. **92**, 372
Polymethylene unter der Wirkung von Radiumemanation, Heisig. R. **92**, 252
Porzellan. Kristallstruktur von Chinaware, Bunting. R. **92**, 243
Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten nach der asymmetrischen Methode, Straumanis u. a. B. **92**, 254
Präzisionsmessungen von Kapazitäten, dielektrischen Verlusten und Dielektrizitätskonstanten, Blechschmidt. B. **92**, 254
Preßstoffe aus Kunstharz und andere Kunststoffe, Mehdorn. B. **93**, 255
Prolamin des Roggens, seine Elektrophorese und Diffusionskonstante, Andrews. R. **92**, 233
Proteine. Einfluß des Alters und gewisser Hormone auf den kolloiden Zustand der Gewebsproteine, Benetato u. a. R. **93**, 245
— ihre Struktur, Pauling u. a. R. **93**, 242
— ihre Verwendungsmöglichkeiten in der Fabrikation plastischer Massen, Delorme. R. **92**, 378
Protoplasma. Rheologische, polarisationsoptische und beugungspolarisatorische Untersuchungen an Protoplasmatropfen und einigen Modellsubstanzen, Pfeiffer. R. **93**, 246

Protoplasma, seine Salzquellung und der Ionenantagonismus, Höfler. R. **93**, 247
— ultrarote Strahlen im Dienste der Erforschung seines molekularen Baues, Lepeschkin. R. **93**, 121
Protoplasmatik der Diatomeen, Höfler. R. **92**, 238
Protoplasten, pflanzliche, Methodik und Theorie ihrer Vitalfärbung, Yamaha. R. **92**, 378
Pulver, feine, ihre Dichte, Culbertson u. a. R. **92**, 371
— ihre Elektrisierung beim freien Fall, Morris. R. **93**, 118
Pyrrol, seine Chemie. Pyrrolfarbstoffe, Fischer und Stern. B. **93**, 254

Quarz als Säurespender, van Praagh. R. **92**, 234
Quarze, blaue, der Charnokite von Südindien, Ursache ihrer Farbe, Jayaraman. R. **93**, 346
Quarzfäden, sehr feine, ihre Herstellung, Holbourn. R. **92**, 227

Radioaktive Formen der gewöhnlichen Elemente, ihre Verwendung in der Physiologie, Barnett. R. **93**, 251
— Stoffe als Indikatoren, Aten. R. **92**, 118
Radioaktives Kaliumisotop, gibt es eine Anreicherung davon im Organismus? Pohlmann. R. **93**, 247
Radium- und Bariumverbindungen, reine, ihre Luminiszenz, Kabakjian. R. **93**, 116
Radiumemanation, ihre Wirkung auf Polymethylene, Heisig. R. **92**, 252
Raphael Eduard Liesegang-Preis 1940—41. N. **92**, 256
Rasse und Vererbung, Abderhalden. R. **92**, 375
Reibung. Der Mechanismus des Gleitens auf Eis und Schnee, Bowden u. a. R. **92**, 116
— innere, ihre Piezometrie, Umstätter. O. **92**, 169
— reiner Metalle und der Einfluß absorbierter Gase, Bowden u. a. R. **92**, 116
— Trocken- und Grenzreibung, Tichwinsky. R. **93**, 345
Röntgenstrahlen, ihre mutationsauslösende Wirkung durch Einbringung schweratomiger Salze in den Organismus, Buchman u. a. R. **92**, 375
Röntgenempfindlichkeit von flüssigem Wasser und Eis, Günther u. a. R. **92**, 236
Röntgenabsorptions-Messungen an festen chemischen Verbindungen in Filtrierpapier, experimentelle Grundlagen, Meyer-Cords. R. **93**, 117

Salben und Salbengrundlagen, v. Czetsch und Schmidt. B. **92**, 381
Salepmannan, seine Konstitution, Husemann. R. **92**, 231
Sauerstoff, gasförmiger, sein katalytischer Isotopenaustausch, Morita. R. **92**, 372
Sauerstoffschichten, Kinetik ihrer Bildung auf Wolfram, Morrison u. a. R. **92**, 227
Säure von Quarz, van Praagh. R. **92**, 234
Schallabsorption in feuchter und nebelhaltiger Luft, Hiedemann. R. **92**, 241
Schaum des Bieres, Krauß u. a. R. **92**, 249
Schaum- und Hohlkörper, flüssige bzw. gelatinierte, Bungenberg de Jong u. a. R. **93**, 121
Schmieröle, ein Verfahren zu ihrer Reinigung, Avsec. R. **93**, 242
— ihre technische Herstellung, Mayer. R. **93**, 352
Schmierstoffe und Maschinenschmierung, Kadmer. B. **93**, 127
Schnee, sein Keimgehalt, Hölzl. R. **93**, 249
Schwärzung von Zinksulfid-Phosphoren, Gordon u. a. R. **92**, 225
Schwefelwasserstoff als Reagens in der quantitativen Analyse, Brennecke. B. **93**, 125
Schwingungsforschung, Greiner. R. **93**, 353
Sedimentation in Wasser zur Fraktionierung nichtplastischer Pulver, Lull u. a. R. **92**, 233
Seide. Azetatseide und Azetatzellwolle, Zachrich. R. **93**, 351
Seife. Die Phasen im System: Natriumpalmitat—Salz—Wasser, Vold u. a. R. **93**, 252
Seifenlösungen, verdünnte, ihre Konstitution: Theorie der Hydrolyse, Ekwall. O. **92**, 141
Sekalin, seine physikalische Chemie. Elektrophorese und Diffusionskonstante des Prolamins des Roggens, Andrews. R. **92**, 233
Serumeiweißkörper, eine nephelometrische Methode zu ihrer Charakterisierung im Hitzekoagulat, Wunderly. O. **93**, 318
Serumphosphatase, ihre Beeinflussung durch Ultraviolettlicht und Röntgenstrahlen, Albers. R. **93**, 251
Silber. Bildung des natürlichen Drahtsilbers, Jensen. R. **93**, 346
— Die galvanische Glanzversilberung, Weiner. R. **92**, 242
— kolloides, und therapeutische Kolloidchemie, ihre Geschichte, Müller. O. **92**, 113
Silberhalogenide, ihre Reaktionsgeschwindigkeit und Oberflächeneigenschaften, James. R. **93**, 350
Silbersol, Kruyt und van Nouhuys. O. **92**, 325
Silikate. Hydrothermische Aufnahme des Wassers in den Silikaten, besonders in Gläsern, Eitel. R. **93**, 243
Silikatschmelzen, Einfluß des Ionenradius und der Wertigkeit der Kationen auf ihren Flüssigkeitsgrad, Endell u. a. R. **92**, 244
Siliziumfilm, oxydierter, seine Struktur, Kamogawa. R. **93**, 117
Spannungsverlauf in Modellen, seine Ermittlung, Frölich. R. **92**, 234
Sporenbildner, anaerobe, ihre Chemoresistenz im Serum, Harms. R. **93**, 250
Stähle, ihre Keime, Mitsche. R. **92**, 242
Staphylokokken-Proteinase, sekretorische, und ihre Beziehung zu den plasmawirksamen Stoffen pyogener Staphylokokken, Birch-Hirschfeld. R. **93**, 122
Stärke, Meyer u. a. R. **93**, 348
— ihre photokolorimetrische Bestimmung im Papier, Simerl u. a. R. **92**, 247
— Verdaulichkeit roher Kartoffelstärke beim Menschen, Beazell u. a. R. **92**, 118
Stärkegallerten, Seck und Fischer. O. **93**, 207
Stärkekorn, seine Struktur, Haller. R. **93**, 348
Stärkelösungen, ihre kolloidchemischen und physikochemischen Eigenschaften als Wegweiser organischer Strukturforschung, Samec. O. **92**, 1

Stärkepasten, ihre Zerstörung, bedingt durch die Bestrahlung mit Ultraschallwellen, Ono. R. **92**,372
Stärkeverflüssigungs-Vermögen verschiedener Amylasepräparate, Janke u. a. R. **92**, 249
Staub. Die elektrische Zündmöglichkeit von Braunkohlenstaub, Valentiner. R. **93**, 251
— Die Emailstaublunge, Gaubatz. R. **92**, 376
— Flugstaubbeseitigung bei Staubkohlen-Feuerungen durch Einbau von Elektrofiltern, Freitag. R. **92**, 241
— Lichtelektrisches Verfahren zur Bestimmung der Kornverteilung in Staubluft, Gösele. R. **92**, 241
Staubexplosion. Brand- und Explosionsgefahren der Leichtmetalle, Berger. R. **96**, 345
Staubfilter aus Glasgespinst. R. **93**, 348
Staubinhalt einer Asbestosislunge und Beschaffenheit der sog. Asbestosiskörperchen, Sundius u. a. R. **93**, 347
Staublunge. Klinische und tierexperimentelle Studien zur Frage der Aluminiumstaublunge, Goralewski. R. **92**, 241
Staublungen-Frage. R. **92**, 241
Staublungen, Röntgen-Feinstrukturuntersuchungen, Gärtner. R. **92**, 241
Staublungenerkrankung, kann sie durch Kieselgur verursacht werden? Meyer. R. **92**, 241
Staublungenerkrankungen durch Erdfarben, Hagen. R. **93**, 123
Steinsalz, blaues, Friend u. a. R. **93**, 347
Stoffwechsel. Gewebestoffwechsel nach Schädigung und physiologischer Erregung, Brock u. a. R. **92**, 235
— vitaler, seine energetische Technik als Grundlage ontogenetischen und phylogenetischen Wachstums, einschließlich von Vererbungen, Uhlinz. R. **92**, 118
Strahlung. Weltraumstrahlung (kosmische Strahlung) und ihre biologische Wirkung, Eugster u. a. B. **93**, 354
Streckungswachstum der Gramineen-Filamente, Schoch-Bodmer. R. **92**, 117
Strömungsdoppelbrechung und -doppelbeugung von Herapathit-Suspensionen, Pfeiffer. O. **92**,182
Stuhluntersuchung auf Kieselsäurenährböden, Hettche u. a. R. **93**, 249
Suspensionen. Dielektrische Messungen an Pigment-Leinöl-Suspensionen. Bestimmung und Berechnung der DK von Mischkörpern, Wachholtz und Franceson. O. **92**, 75
— ihre Lichtempfindlichkeit, Jung u. a. R. **93**, 118
— Strömungsdoppelbrechung und -doppelbeugung von Herapathit-Suspensionen, Pfeiffer. O. **92**,182
Syrup aus Topinamburstärke, Stout u. a. R. **92**, 249

Teilchen, kleinste, verschiedene Methoden zu ihrer experimentellen Größenbestimmung mit Röntgenstrahlen, Wiedmann u. a. R. **93**, 243
— kolloide, Einfluß der Sekundärstrahlung auf Depolarisationsmessungen, Krishnan. R. **92**, 371
— Rolle der Kräfte zwischen ihnen beim elektrischen Niederschlag und anderen Phänomenen, Hamaker u. a. R. **92**, 228
Teilchengröße, ihr Einfluß auf das physikalische Verhalten kolloider Systeme, Hamaker. R. **92**,228
Teilchengrößen. Streuung im nahen Infrarot, Gamble u. a. R. **92**, 371
Tetanus-Immunität, aktive, experimentelle Untersuchungen, Prigge. R. **93**, 249
Textilindustrie und Kunststoffe. R. **93**, 354
— Verwendung von enzymatischen Katalysatoren, Mayer. R. **92**, 121
Therapeutische Kolloidchemie, insbesondere des kolloiden Silbers, ihre Geschichte, Müller. O. **92**, 113
Thrombinwirkung und Fibrinolyse in gereinigten Gerinnungssystemen, Hudemann. O. **92**, 189
Thrombose, ihre Verhinderung durch Neodymazetat, Vincke u. a. R. **93**, 250
Thymonukleinsäure, ihre elektrophoretischen Eigenschaften, Stenhagen u. a. R. **92**, 228
Thymus als innersekretorisches Organ, Bomskov u. a. R. **93**, 120
Tone, Wirkung der austauschbaren Basen auf ihre Torsionseigenschaften, Sullivan u. a. R. **93**, 243
Tonerdenatron, seine Herstellung und Verwendung, Siegert. R. **93**, 350
Toxizität und Darmwirkung bei Klapperschlangen- und Bienengift, Richter. R. **92**, 235
Triäthanolamin und andere Äthanolamine, Fischer. B. **93**, 127
Trocknung. Eine neuzeitliche Zerstäuber-Trockenmaschine für die chemische Industrie, Kesper. R. **93**, 253
Trypsinwirkung, Chen. R. **93**, 251
Tuberkulose, vergleichende mikroskopische und übermikroskopische Beobachtungen an ihren Erregern, Lembke u. a. R. **92**, 374
Tumoren, Stellung des Sanarelli-Myxoms in einer neuen Vorstellung ihrer Ätiologie, Klinke. R. **92**, 240
Typhus, welche Bakteriengruppen wirken auf seine Bazillen antagonistisch? Bülthuis. R. **93**, 249

Übermikroskopie. Der Objektträger-Vibrator, ein neues Hilfsgerät der Übermikroskopie und Mikroskopie, v. Ardenne. O. **93**, 158
Übermikroskopische Untersuchungen über den Abbau von Zellulosefasern, Ruska und Kretschmer. O. **93**, 163
Ultraschall für die perkutane Applikation von Medikamenten, Florstadt u. a. R. **92**, 237
— in der Photochemie, Grützner. R. **92**, 119
— seine chemische Wirkung, Demann u. a. R. **93**,346
Ultraschallverfahren zur Bestimmung der elastischen Konstanten fester Körper, Ludloff. R. **93**, 120
Ultraschallwellen, ihre Absorption in Wasser und wässerigen Suspensionen, Hartmann u. a. R. **92**, 116
— ihre depolymerisierende Wirkung auf Makromoleküle, Schmid. R. **93**, 346
— Zerstörung von Stärkepasten durch ihre Strahlen, Ono. R. **92**, 372
Ultraviolettes Licht, Einfluß von Cholesterin auf seine Wirkung, Rix u. a. R. **93**, 122

Verdaulichkeit roher Kartoffelstärke beim Menschen, Beazell u. a. R. **92**, 118
Vererbung und chemischer Feinbau der Gene, Abderhalden. R. **92**, 375
Verolung einiger Chromsalze, Lottermoser, Schmied und Chü. O. **92**, 129
Vinyl-Thermoplaste, neue, Merrill. R. **92**, 378

Virus des Shope'schen Kaninchenfibrins, sein Nachweis und Vermehrungsvorgang, Herzberg u. a. R. **93**, 347
— Entstehung, biologische und physikalisch-chemische Charakterisierung von durch Röntgen- und γ-Strahlen induzierten „Mutationen" des Tabakmosaikvirusproteins, Pfankuch u. a. R. **93**, 248
— Mechanismus der Goldsol-Reaktion beim Protein des Tabakmosaik- und Kartoffel-X-Virus, Kausche. R. **92**, 372
Virusforschung bei Pflanzen, experimentelle, Ergebnisse und Probleme, Kausche. O. **92**, 237
Virusproteine, phytopathologische, ihre biologische Charakterisierung, Kausche. R. **92**, 374
Viskosität bei hohen Schubspannungen und definierten Schergeschwindigkeiten, neues Verfahren zu ihrer Bestimmung, Wachholtz und Asbeck. O. **93**, 280
— Strukturmechanik zähelastischer Kontinua: Piezometrie der inneren Reibung, Umstätter. O. **92**, 169
Viskositätsmessungen, absolute, mit Hilfe der Brown'schen Molekularbewegung, Pekarek. R. **93**, 122
Viskositätsverhältnisse der wässerigen Lösungen von Natriumoleat und verschiedenen Phenolen, Moore. R. **93**, 117
Vitalfärbung pflanzlicher Protoplasten, Methodik und Theorie, Yamaha. R. **92**, 378
— von Pflanzenzellen, Küster. R. **92**, 251
Vitamin C, seine Biologie, Tonutti. R. **92**, 251
Vulkanisation s. Kautschuk
Vulkanismus ohne Feuer, Krejci-Graf. R. **92**, 374

Wachstum und Stoffwechsel von Chorella unter Einwirkung von Alkaliionen, Pirson. R. **93**, 245
Wandputze, antike, Müller-Skjold. R. **93**, 350
Wärmeausdehnung fester und flüssiger Stoffe, Ebert. B. **92**, 380
Wärmewirtschaft, physikalische Grundlagen der Meßtechnik, Valentiner. B. **93**, 126
Waschmittel, Netz- und Dispergiermittel. Patente, Müller und van der Werth. B. **93**, 255
Wasser, angereichert an schwerem O_2, seine Diffusion durch verdünntes Gelatinegel, Morita u. a. R. **92**, 372
— Anwendung von Ionenaustauschern auf Kunstharzbasis zur Entsalzung von Wässern, Richter. R. **92**, 124
— Die chemischen Eigenschaften der im Wasser gelösten Kieselsäure und ihr Einfluß auf den Hochdruckkesselbetrieb, Splittgerber. R. **92**, 249
— Entwicklung der Austauscher-Enthärtung an Hand zehnjähriger Betriebserfahrungen in Leuna, Seyb. R. **93**, 124
— Erfahrungen mit dem Kieselsäurenährboden bei der Keimzahlbestimmung, Hollborn. R. **93**, 249
— Gewinnung von kieselsäure- und härtefreiem Speisewasser, Wesly. R. **92**, 249
— seine Verglasung, Luyet. R. **92**, 229
— und schweres Wasser, ihre Oberflächenspannung, Cockett u. a. R. **93**, 116
Wasserdampf, seine Zersetzung durch Röntgenstrahlen, Günther u. a. R. **92**, 236
Wasserdurchlässigkeit, ihre leichte Auslösung an Wurzeln von Vicia faba, Brewig. R. **92**, 239
Wasserstoff, seine Diffusion durch Nickel und Eisen, Ham. R. **92**, 225
— seine physikalische und aktivierte Adsorption an Nickel, kalorimetrische Untersuchungen, Eucken u. a. R. **92**, 115
Wasserversorgung, ihre Probleme. R. **92**, 123
Wein, seine Silberbehandlung und des aus den Rückständen der Weinbereitung gewonnenen Branntweins, Kielhöfer u. a. R. **92**, 123
Werkstoffe in der Textilveredlungsindustrie, ihre Verwendung, Peter. R. **93**, 354
Wind, sein Einfluß auf die pflanzliche Transpiration, Gäumann u. a. R. **93**, 120
Wismut, seine Ausscheidung durch die Nieren und Speicheldrüsen, Brabant. R. **92**, 118
Wolken. Höhe von Perlmutterwolken, beobachtet im südlichen Norwegen, Störmer. R. **93**, 347
Wolle, elektrophoretisch untersucht, Sookne u. a. R. **92**, 232
— ihr Aufbau und ihre Reaktionsfähigkeit, Elöd, Nowotny und Zahn. O. **93**, 50
Wollfaser, ihre Reaktionen und Veränderungen im Feinbau, Elöd u. a. R. **93**, 346
Wolfram-Einkristall, thermoionische und adsorptive Eigenschaften seiner Oberfläche, Martin. R. **92**, 225
Wuchsstoffe, ihre Entstehung durch Bakterien in Nährböden, die spezifische organische oder anorganische Stickstoffverbindungen enthalten, Burkholder. R. **93**, 251
Wünschelrute. Verschiedene Formen elektrischer Spitzenentladungen und ihre Bedeutung für das Wünschelrutenproblem, Wüst. R. **93**, 119
Wurzeln, Feinbau ihrer Zellwand, v. Witsch. R. **92**, 117
— von Vicia faba, Auslösung leichter Wasserdurchlässigkeit, Brewig. R. **92**, 239

Zähelastische Kontinua, ihre Strukturmechanik: Piezometrie der inneren Reibung, Umstätter. O. **92**, 169
Zahnärztliche Instrumente, ihre Desinfektion mit Zephirol, Winkler u. a. R. **93**, 249
Zahnbein, seine polarisationsoptische Erforschung, Schmidt. S. R. **93**, 234
Zähne, abgetötete, ihre Verfärbung, Bentley. R. **93**, 251
Zelle. Energetische Technik vitalen Stoffwechsels als Grundlage ontogenetischen und phylogenetischen Wachstums, einschließlich von Vererbungen, Uhlinz. R. **91**, 118
— ihr molekularer Bau, Schmidt. R. **92**, 239
— Wirkung der α-Strahlen, besonders die Kernreaktion, Herčik. R. **93**, 246
Zellen. Granuläre Bestandteile von normalen und Tumorzellen, Claude. R. **92**, 240
— lebende, Theorie ihres Verhaltens bei Kontakt mit festen Körpern, Lyddane u. a. R. **92**, 375
— lebende, und Mikroorganismen, Eignung des Benzpyrens zur fluoreszenz-mikroskopischen Untersuchung ihrer fett- und lipoidreichen Strukturen, Graffi u. a. R. **92**, 251
— Mechanismus der Anreicherung von Kalium, Conway u. a. R. **92**, 374
— Permeabilität vital gefärbter Pflanzenzellen, Hofmeister. R. **92**, 252
— und Gewebe, tierische, polarisationsoptische Erforschung ihres submikroskopischen Baues, Schmidt. R. **92**, 238

Zellen. Vitalfärbung von Pflanzenzellen, Küster. R. **92**, 251
Zellkern in Geweben, sein Bau und Wachstum, Geitler. R. **92**, 375
Zellkerne, Experimentaluntersuchungen, Schinke. R. **93**, 251
— Kontraktionsvorgänge am Netz und Mesenterium, besonders das Verhalten der Zellkerne, Niessing. R. **92**, 240
Zelloidin, neue Methode zu seiner Befestigung in Serienschnitten an Gläsern, Levi. R. **92**, 252
Zellstoff, Bedeutung der Fasergestalt für seine Eigenschaften: Aufnahmevermögen der Zellstoffblätter für Flüssigkeiten. — Das Saugvermögen von Zellstoffblättern, Mühlsteph. R. **92**, 246, 247
— Die chemischen Grundlagen eines kontinuierlichen Schnellkochverfahrens zur Herstellung von Sulfitzellstoff aus Holz, Jayme u. a. R. **93**, 351
— - und Papierindustrie, Abfallprobleme, Skinner. R. **92**, 246
Zellstoffe, neue Methode für die Bestimmung ihrer Kupferamminviskosität, Doering. R. **92**, 246
Zelluloidbildung, ihre Chemie: Die mechanischen Eigenschaften des Zelluloids in Abhängigkeit von Nitrozellulose und Kampfer. O. **92**, 362 — Wirkung des Plastifizierungsmittels auf die mechanischen Eigenschaften des Zelluloids. O. **93**, 103. — Die Löslichkeit der Nitrozellulose, Wadano. O. **93**, 324
Zellulose, Abbau ihrer orientierten Struktur durch polarisiertes ultraviolettes Licht, Mason u. a. R. **93**, 252
— Eine neue praktische Methode zur Bestimmung der Oxyzellulose in der Bleichereipraxis, Jonescu-Muscel. R. **92**, 121
— Eine Röntgenbeugungs-Studie über die Quellwirkung einiger quaternärer Ammoniumhydroxyde auf Zellulosefasern, Sisson u. a. R. **92**, 377
— entholzte und zellulosanfreie; ihre Prüfung mit Röntgenstrahlen, Preston u. a. R. **92**, 246
— Kettenlängendifferenz zwischen Zellulosenitraten und Zellulosen bei Kunstfasern, Staudinger u. a. R. **92**, 378
— native, Mizellartheorie, Kratky u. a. R. **92**, 247
— — Nachweis saurer Gruppen durch Salzbildung mit Kristallviolettbase, Rebek. O. **92**, 217
— — und umgefällte, und deren Nitrate, Staudinger u. a. R. **92**, 231
— Röntgenographische Untersuchung des hochdispersen Verteilungszustandes in einem Faserstoff, Hosemann. R. **93**, 352
— Umwandlung von Hydratzellulose in natürliche Zellulose: Mechanismus der Umwandlung und Stabilität der Zellulosen, Kubo. O. **93**, 338
— und ihre Derivate unter Einwirkung flüssigen Ammoniaks, untersucht mittels Röntgenbeugung, Clark u. a. R. **92**, 121
— und Sorption von Deuteriumoxyd, King u. a. R. **92**, 122
— und Zelluloseverbindungen, ihr Absorptionsvermögen für Wasser, Tankard. R. **92**, 122
— Verfahren zur Bestimmung ihrer inneren Oberfläche mit Thalliumäthylat, Harris u. a. R. **92**, 122
— Viskosität von Azetylzellulose, Lohmann. R. **92**, 378
— s. a. Nitrozellulose
Zellulosederivate, Untersuchung solcher Filme durch Elektronenbeugung, Kakinoki. R. **92**, 226
Zellulosefasern, ihre Strukturen, Ruska. O. **92**, 276
— Sichtbarmachung ihrer inneren Struktur durch Einlagerung von Fremdstoffen, Kühnel. R. **92**, 252
— übermikroskopische Untersuchungen über ihren Abbau, Ruska und Kretschmer. O. **93**, 163
Zellulosefilme, ein elektrisches Meßverfahren ihrer Dicke, besonders das Heißlackieren, Stephenson. R. **93**, 242
Zellulosehydrate, ihre Quellung in Gegenwart von Proteinsubstanzen, Elöd und Schmitt. O. **92**, 105
Zellulosemembranen aus verschiedenen Teilen des Pflanzenreichs, Barrows. R. **92**, 378
Zellulosenachweis durch Jod, Frey-Wyssling. R. **93**, 253
Zellwachstum, wie wird es durch Hormone, Vitamine, durch Licht, Arsonvalisation, Kurzwellen und Röntgenstrahlen beeinflußt? Ludwig u. a. R. **93**, 246
Zellwand in Wurzeln, ihr Feinbau, v. Witsch. R. **92**, 117
— pflanzliche, ihre Entwicklung, Heß. R. **93**, 348
Zellwände, ihr Feinbau, Frey-Wyssling. R. **92**, 240
Zellwandmaterial, seine Dehnbarkeit in Indol-3-essigsäure, Stewart. R. **93**, 122
Zellwolle, ihre elektrische Aufladung bei der Verarbeitung in der Spinnerei, Stoll. R. **92**, 226
Zellwolle-Industrie, Fortschritte, Bodenbender. R. **92**, 120
Zellwolle, Prüfung ihrer Qualität, besonders der durch Verstreckung erzielbaren Veränderung ihrer physikalischen Eigenschaften, Stoll u. a. R. **92**, 122
Zement. Das Mikroskop als wichtiges Hilfsmittel bei der Herstellung von Hüttenzement, Grün. R. **92**, 235
Zerealien, enzymatische Untersuchungen, Yamagishi. R. **93**, 348
Zerstäuber-Trockenmaschine, neuzeitlich entwickelte, für die chemische Industrie, Kesper. R. **93**, 253
Zink und Zinklegierungen, Schutz ihrer Oberflächen, Raub u. a. R. **92**, 116
Zinkoxyde in der Glasindustrie, Springer. R. **92**, 243
Zinksulfid-Phosphore, ihre Schwärzung, Gordon u. a. R. **92**, 225
Zinnschichten, supraleitende, ihre optische Absorption, Hilsch. R. **92**, 116
Zitronensäuregärung durch Aspergillus niger unter Einfluß von Kolloiden, Jakobi u. a. R. **92**, 239
Zucker. Der schädliche Stickstoff der Rüben und von Produkten der Zuckerindustrie, Janke u. a. R. **92**, 249
— seine praktische Kristallisation, Claassen. R. **93**, 353
Zwiebel der Küche, ihre protoplasmatische Anatomie, Houska. R. **92**, 239

Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Wo. Ostwald in Leipzig.
Für die Anzeigen verantwortlich: Rudolf Jänig, Dresden-Bl.
Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig. Buchdruckerei Albert Hille, Dresden-N. — Pl. 4.

Mitteilungen
der
KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Dozent Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

Dezember 1940

1. Vorsitzender: Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Stellv. Vorsitzender: Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden A 24, Altenzeller Straße 31
Schatzmeister: Dr.-Ing. e. h. Th. Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32
Schriftführer: Dozent Dr. H. Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Die Mitgliedsbeiträge für 1941

sind jetzt fällig. Sie betragen wiederum

RM 3.— für Einzelmitglieder,
„ 1.50 für nichtpromovierte Studenten und akademische Assistenten,
„ 10.— für Firmen und Institute.

Wir bitten um alsbaldige Überweisung auf das Postscheckkonto der Kolloid-Gesellschaft e. V., beim Postscheckamt Dresden Nr. 34760.

Ausländer zahlen der Einfachheit halber am besten für mehrere Jahre im voraus, und zwar durch Postanweisung, durch Bankscheck oder in Banknoten in der Währung ihres Landes (umgerechnet zum amtlichen Kurs) direkt an den Schatzmeister Dr. Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32.

Nach Eingang des Beitrages wird die quittierte Mitgliedskarte zugesandt.

Mitglieder, die noch einen Beitragsrückstand haben, also noch nicht im Besitz der Mitgliedskarte für 1940 sind, bitten wir, diesen jetzt sofort mit auszugleichen.

Beiträge, die nicht umgehend am Anfang des Jahres 1941 eingehen, werden zuzüglich Spesen durch Postnachnahme eingezogen. —

Bei dieser Gelegenheit bitten wir unsere Mitglieder auch wieder darum, uns Änderungen ihrer Anschrift stets unverzüglich mitzuteilen.

Neu-Aufnahmen

Gemäß § 3 der Satzungen erfolgt die Aufnahme neuer Mitglieder auf Antrag und Befürwortung zweier Mitglieder der Gesellschaft. Erfolgt innerhalb zweier Monate nach der Veröffentlichung kein Einspruch, so gilt die Aufnahme als vollzogen.

Demnach gelten die in der Oktober-Nummer der „Kolloid-Zeitschrift" vorgeschlagenen Personen als aufgenommen.

Tagesnachrichten

Berlin. Doz. Dr. phil. habil. O. Erbacher, Abteilungsleiter am KWI für Chemie (anorganisch-radioaktive Chemie) Berlin-Dahlem, wurde zum außerplanm. Prof. an der Universität Berlin ernannt.

Die Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft wurde vor 20 Jahren, am 30. Okt. 1920, als erste Gesamtorganisation aller deutschen Universitäten, Fachhochschulen, Akademien der Wissenschaften und wissenschaftlichen Gesamtverbände gegründet.

Die Deutsche Pharmazeutische Gesellschaft bestand am 6. November 1940 50 Jahre.

Braunschweig. Dr. H. W. Bersch, Apotheker und Assistent am Pharmazeutischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig, hat den Auftrag erhalten, in der Abteilung Pharmazie die Analytische Chemie in Vorlesungen und Übungen zu vertreten.

Darmstadt. Dr. Karl Merck, Darmstadt, Teilhaber der Firma E. Merck, Chemische Fabrik, Darmstadt, Leiter der Fachgruppe Chemie im NSBDT. und Vorsitzender des VDCh., wurde das Kriegsverdienstkreuz verliehen.

Frankfurt a. M. Die Beratungsstelle für Werkstofffragen des chemischen Apparatewesens bei der DECHEMA Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen E. V., Frankfurt a. M.,

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 % Ermäßigung

Bismarckallee 25, Dechemahaus, hat ihre Arbeit aufgenommen. Ziel dieser Beratungsstelle ist es, den Austausch technischer Erfahrungen auf dem Gebiete der Werkstoffe für das chemische Apparatewesen planmäßig auszubauen und zu fördern.

Freiburg i. Br. Geh. Hofrat Dr. phil. Dr. med. h. c. H. Kiliani, Freiburg, dessen Hauptarbeitsgebiete Zucker und Glykoside waren, beging am 30. Oktober 1940 seinen 85. Geburtstag.

Göttingen. Dr. J. Goubeau, Dozent für anorganische und analytische Chemie an der Universität Göttingen, wurde zum außerplanm. Prof. ernannt.

Halle. Prof. Dr. K. Ziegler, Direktor des Chemischen Instituts der Universität Halle, wurde das Kriegsverdienstkreuz verliehen.

Hamburg. Anläßlich des 40jährigen Bestehens des Hamburger Tropeninstituts wurde die „Bernhard-Nocht-Medaille für Verdienste um die Tropenmedizin" verliehen an: Prof. Dr. W. Kikuth, Leiter des Chemotherapeutischen Instituts „Bayer" des I. G. Werkes Elberfeld, der soeben beauftragt wurde, an der Medizinischen Akademie in Düsseldorf die Tropenmedizin in Vorlesungen und Übungen zu vertreten; Prof. Dr. H. Schmidt, W.-Vohwinkel; Prof. Dr. W. Schulemann, Ordinarius für Pharmakologie an der Universität Bonn; Geh. Reg.-Rat Dr. P. Uhlenhut, Prof. für Hygiene und Bakteriologie, Freiburg i. Br.

Leoben. Die Montanistische Hochschule Leoben, die zweitälteste Bergbau-Hochschule, wurde vor 100 Jahren, am 4. November 1840, in Vordernberg in Steiermark gegründet.

Münster i. W. Die Deutsche Gesellschaft für Fettforschung e. V. hat zwei Preisaufgaben zur Bearbeitung gestellt: 1. Es sind die Träger des Fischigseins der Butter chemisch zu kennzeichnen. — 2. Müssen für den Korrosionsschutz von Eisen und Leichtmetallen bestimmte Anstriche einen völligen Luft- und Feuchtigkeitsabschluß herbeiführen, oder ist zumindest eine gewisse Durchlässigkeit von Wasser, Ionen und Gasen erwünscht? — Für die Lösung dieser Aufgaben ist ein Preis von je RM 2000.— ausgesetzt. Die näheren Bedingungen sind bei der Geschäftsstelle der DGF., Münster i. W., Piusallee 7, zu erfahren.

Prag. Vladimir Stanek, Direktor des Forschungsinstituts der Zuckerindustrie für das Protektorat, ist Ende Oktober im Alter von 61 Jahren gestorben.

Wien. Dr. W. Machu, Wien, in der Fakultät für technische Chemie an der Technischen Hochschule, wurde zum Dozenten neuer Ordnung ernannt.

Doz. Dr. techn. G. Lock, Technische Hochschule Wien, wurde in der Fakultät für technische Chemie (organische Chemie) zum außerplanm. Prof. ernannt.

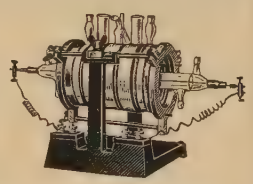
Priv.-Doz. Dr. techn. habil. A. Luszcak, an der Technischen Hochschule Wien, wurde in der Fakultät für technische Chemie zum Dozenten neuer Ordnung ernannt.

Dr. techn. A. Praetorius, a. o. Prof. an der Technischen Hochschule Wien, wurde in der Fakultät für technische Chemie zum außerplanm. Prof. ernannt.

Die Technische Hochschule Wien bestand am 6. November 1940 125 Jahre.

MEMBRANFILTER

Membranfilter nach Prof. Zsigmondy
in jeder Porenweite für wässerige und organ. Lösungen



Membranapparaturen
für Filtration, Elektrofiltration, Dialyse, Elektrodialyse, Osmose, Elektroosmose

Katalysatoren auf Ni, Pt, Pd
von bestimmter Selektivität und Stärke

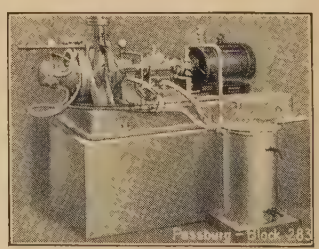
Membranfiltergesellschaft Satorius-Werke A-G. & Co., Göttingen

Emil Passburg und Berthold Blaschke
PB 80
Gesellschaft m. b. H.
Berlin-Dahlem
Peter Lennéstraße 36
Fernsprecher: Berlin 76 53 57

Kolloidmühlen
Emulgatoren
Verdampfer
Vakuum-Trockner

Haben Sie Stoffe zu kolloidisieren, zu emulgieren, einzudampfen, zu trocknen, dann wenden Sie sich an uns.

Unsere Versuchsapparate sind für Industrie-Laboratorien unentbehrlich

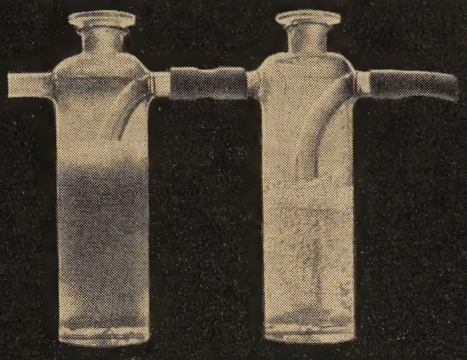


Kolloidmühle n = 9000

JENA^{er} GLAS

Gaswaschflaschen und Gasverteilungsrohre

mit eingeschmolzenen Glasfilterplatten



Sonderdrucke:

4563, 4884, 5925 Gaswäsche, Sättigung von Flüssigkeiten mit Gasen, Strömungsgasanalyse

JENA^{er} GLASWERK SCHOTT & GEN., JENA

Bezug durch den Fachhandel

Neuerscheinungen:

Grundriß der Farbenlehre der Gegenwart

Von Dr.-Ing. **Manfred Richter,** Staatliches Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem, Abteilung Faserstoffe, unter Mitarbeit von Dr. med. Ingeborg Schmidt, Luftfahrtmedizinisches Forschungsinstitut des Reichsluftfahrtministeriums, Berlin, und Dr.-Ing. Albert Dresler, Osram Komm.-Ges., Berlin. *(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 51.)* XI, 218 S., mit 120 Abb. (1940). RM 15.—, geb. RM 16.50

Biologie der Großstadt

(IV. Frankfurter Konferenz für medizinisch-naturwissenschaftliche Zusammenarbeit)
Mit Unterstützung der Stadt Frankfurt a. M. herausgegeben von o. Prof. Dr. **B. de Rudder,** Frankfurt a. M., und o. Prof. Dr. **F. Linke,** Frankfurt a. M. XI, 210 S., mit 49 Abb. (1940). Kart. RM 8.—

Unsere Lebensmittel und ihre Veränderungen

Mit einer Darstellung der Lehre von der Kochwissenschaft

Von Oberregierungsrat Dr. **Wilhelm Ziegelmayer,** Oberkommando des Heeres, Berlin. Mit zahlreichen Versuchen für Kurse und Unterricht. Für Ärzte, Chemiker, Lehrer, Verpflegungsbeamte und Verpflegungstechniker der Gemeinschaftsverpflegung, Krankenanstalten und Diätküchen, Landwirtschaft und Nahrungsmittelindustrie. 2., verbesserte und vermehrte Auflage. XVI, 401 S., mit 87 Abb. und 74 Tabellen (1940). RM 12.—, geb. RM 13.50

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Lehrbuch der organischen Chemie

Von Dr. **W. Langenbeck,** o. Professor und Direktor des Instituts für organische Chemie an der Technischen Hochschule Dresden. 2., verbesserte und ergänzte Auflage. XV, 537 S., mit 5 Abb. (1940). Geb. RM 15.—

Ein Urteil über die erste Auflage:

Der Aufbau der ganzen Darstellung ist ein glücklicher zu nennen. . . . Ich zweifle nicht daran, daß das Lehrbuch von Langenbeck seinen Weg machen wird. Als Einführung steht es an erster Stelle. *E. Abderhalden in:* ***Fermentforschung***

Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie

Von Dr. **H. Ulich,** o. Professor für physikalische Chemie und Leiter des Instituts für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen. Unter Mitarbeit von Dr. habil. K. Cruse, Assistent am Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen. 2., veränderte und ergänzte Auflage. XVI, 324 S., mit 79 Abb. (1940). Geb. RM 12.—

Ein Urteil über die erste Auflage:

Über den Inhalt kann man sagen, daß er in wirklich klaren Erläuterungen dem Studierenden die Grundlagen des Gebietes vermittelt. Bei aller Kürze bietet das Büchlein sehr viel, dabei ist Neues und Neuestes nicht vernachlässigt . . . Der Student, der den Inhalt dieses Bändchens beherrscht, wird getrost ins Examen gehen können.

Zeitschrift für Elektrochemie

Remsen-Reihlen:

Einleitung in das Studium der Chemie

Neu bearbeitet und neu herausgegeben von Dr. **Hans Reihlen,** a. o. Professor an der Universität Tübingen. 11., veränderte und ergänzte Auflage. XVI, 326 S., mit 59 Abb. und 4 Tafeln (1940). Geb. RM 10.—

Ein Urteil über die 10. Auflage:

An guten ein- und weiterführenden Lehrbüchern für Chemiker fehlt es nicht, wohl aber an solchen, die Studierende der Nachbargebiete mit dem Grundsätzlichen und Wesentlichen der Chemie in ihren Hauptdisziplinen und deren auch für sie wichtigen Anwendungen bekannt machen. Diese Lücke auszufüllen, dazu scheint der Remsen-Reihlen berufen zu sein. . . . Dies alles sind Wünsche, dem der Referent noch den einen anschließt, daß dieses ausgezeichnete Lehrbuch, das nach Inhalt, Ausstattung und Preis eine wirkliche und willkommene Bereicherung unseres chemischen Büchermarktes darstellt, die ihm gebührende weiteste Verbreitung finden möchte. ***Zeitschrift für Elektrochemie***

Elektrochemisches Praktikum

Von Dr. Dr.-Ing. e. h. **Erich Müller,** o. Professor und Direktor des Laboratoriums für Elektrochemie und physikalische Chemie an der Technischen Hochschule zu Dresden i. R. Mit einem Begleitwort von Dr. Dr.-Ing. e. h. Fritz Foerster †, Geheimer Hofrat, o. Professor und Direktor des Anorganisch-Chemischen Laboratoriums an der Technischen Hochschule zu Dresden. 5., veränderte Auflage. XVI, 276 S., mit 90 Abb., 5 Skizzen und 31 Schaltungsskizzen (1940). Geb. RM 10.—

An Hand des vorliegenden Praktikums haben seit dem Erscheinen der ersten Auflage im Jahre 1912 viele Generationen von Chemikern eine gründliche und vielseitige experimentelle Einführung in die Arbeitsmethoden der Elektrochemie erhalten. Darüber hinaus ist es immer bei elektrochemischen Forschungsarbeiten in apparativer Beziehung ein willkommener und zuverlässiger Berater gewesen. Daß dies auch in Zukunft so bleiben wird, ist gewiß.

Zeitschrift für Elektrochemie

Mathematik für Naturwissenschaftler und Chemiker

Eine Einführung in die Anwendungen der höheren Mathematik

Von Doz. Dr. **Hugo Sirk,** Universität Wien. Etwa XII, 250 S., mit 126 Abb. (Erscheint 1941.) Geb. etwa RM 12.—

Nicht Mathematik zu lehren, sondern Verständnis für die Mathematik beizubringen, ist der Zweck des Buches. Mit großem pädagogischem Geschick führt der Verfasser den Chemiker und Naturwissenschaftler in die Anwendung der Analysis auf sein Fach ein und vermittelt auch dem mathematisch weniger Vorgebildeten ein klares und verständliches Bild selbst von den schwierigsten Gebieten der Mathematik und ein solides mathematisches Wissen für sein eigenes Studium. Der leitende Grundgedanke dieses Buches ist die Erarbeitung der mathematischen Begriffe an Beispielen aus den Naturwissenschaften und möglichst viel Übung an Fachbeispielen.

Physiologisches Praktikum

Von Geheimrat Professor Dr. **Emil Abderhalden,** Halle a. d. S.

Teil I: **Physiologisch-Chemisches Praktikum.** 4., völlig neu bearbeitete Auflage. VII, 88 S., mit 70 Abb. (1940). Kart. RM 3.—

Teil II: **Allgemein-Physiologisches Praktikum.** 4., völlig neu bearbeitete Auflage. XVI, 160 S., mit 176 Abb. (1940). Kart. RM 7.—

Der Verfasser gibt mit der 4., völlig neu bearbeiteten Auflage seines „Physiologischen Praktikums" den jungen Studierenden der Medizin und den medizinisch-technischen Assistentinnen ein modernes und den Erfordernissen der Zeit Rechnung tragendes Buch, wie es heute gebraucht wird. Aus Gründen der Zweckmäßigkeit ist jetzt das Praktikum in zwei selbständige Teile gegliedert worden.

Der Inhalt beider Teile zeichnet sich durch große Klarheit und straffe Gliederung aus und ermöglicht, auch die schwierigsten Vorgänge an Hand von Versuchen unter Benutzung einfachster Einrichtungen und Apparate zu verstehen. Ein besonderer Vorzug der beiden Bände sind die zahlreichen und äußerst lehrreichen Abbildungen.

Einführung in die Stöchiometrie

Von Laboratoriumsvorständen Dr. **Paul Nylen,** Stockholm, und Studienrat Dr. phil. **N. Wigren,** Stockholm. Etwa 200 Seiten. Etwa RM 8.—. (Erscheint 1941.)

Das Werk, das sich in Schweden bereits bestens bewährt und weite Verbreitung gefunden hat, bietet die in deutscher Sprache bisher fehlende moderne Einführung in die rationellen Methoden zur Lösung stöchiometrischer Probleme. Besonderer Wert wurde hierbei auf die beigegebenen durchgerechneten Beispiele gelegt, die vorbildlich klar und übersichtlich behandelt sind und eine sorgfältige Erläuterung und systematische Zusammenfassung erhalten haben. Diese gibt dem Anfänger das, was er zum erfolgreichen Einarbeiten in stöchiometrische Fragen benötigt und was er bisher nur weit verstreut in Einzelheiten aus Lehrbüchern oder gelegentlich im Praktikum erfuhr.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

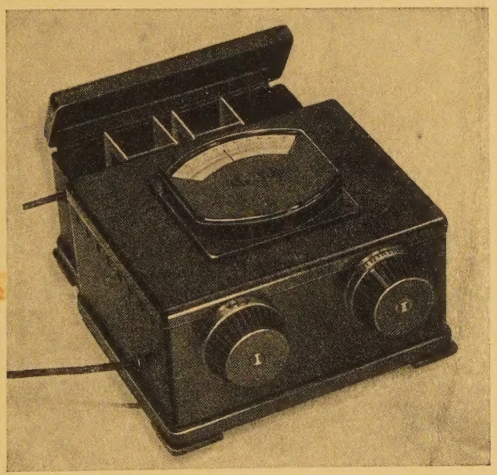
Nitro-Zellstoff

Collodiumwolle

für Lackzwecke

Anerkannt gleiche Qualität wie Linters-Collodiumwolle • Seit Jahren in vielen Betrieben mit Erfolg eingeführt • Lieferung auch größerer Mengen sofort möglich.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT FRANKFURT (MAIN) 20



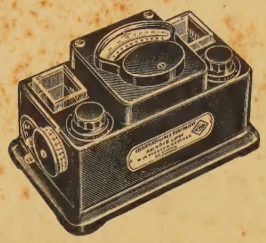
Potentiometer zur elektrometrischen p_H- und r_H-Bestimmung, Leitfähigkeitsmessung und -titration. p_H-Registrieranlagen. Komparatoren zur kolorimetrischen p_H-Bestimmung, Duboscq-Kolorimeter, Polarimeter, Elektrophorese-Apparat n. Tiselius, Polarograph, Vitaminometer usw. Verlangen Sie Druckschrift 10 kol.

Hellige Photozellen-Kolorimeter

für direkten Netzanschluß zur Messung der Lichtabsorption von farb. Lösungen, zur Bestimmung ihrer Konzentration bei quantitativen Analysen, zur p_H-Messung, Farbbestimmung, Trübungsmessung, Messung der Lichtdurchlässigkeit, Absorption oder Farbe von festen Stoffen und zur Beurteilung von Emulsionen. Durchfluß-Kolorimeter zur laufenden Kontrolle der Absorption von Flüssigkeiten, zur Kontrolle des Roh- und Abwassers, zur laufenden p_H-Registrierung mit Signalgabe bei kurvenmäßiger Aufzeichnung der p_H-Änderungen.

F. HELLIGE & CO
FREIBURG i. B

Lichtelektrisches Kolorimeter



Preis RM 350.–

Neues Universalmodell II. Mit Meßtrommel für die Kompensationsmethode. Gleichzeitig geeignet für die Ausschlags- und Vergleichsmethode.

Reflektoreinsatz für feste u. pulverförm. Körper.

Reagensglaseinsatz für Serienmessungen.

Zusatzgerät für Spektrallampen.

Monochromatische Filter.

Ausführliche Broschüre steht zur Verfügung.

Weitere Druckschriften: Photoelemente, Glanzmesser, Reflexionsmesser, Spaltokular, Beleuchtungsmesser, Multiflex-Galvanometer, Photoelektrische Schaltgeräte für automatische Regelung chem. Vorgänge.

DR. B. LANGE

DR. B. LANGE BERLIN-DAHLEM

SPEZIALFABRIK LICHTELEKTRISCHER ZELLEN UND APPARATE

Berlin-Zehlendorf, Hermannstr. 14–18

Fernruf: 85 08 88

HÖPPLER-

VISKOSIMETER D.R.P.

Der führende Absolutzähigkeitsmesser

Unerreicht in: MESSBEREICH: 0,01 bis über 1000000 Centipoise
MESSGENAUIGKEIT: 0,1 bis 0,5 %

Gebrüder Haake, Medingen b. Dresden

A.) Geschäfts- und Kredit-**AUSKUNFTE** innerh. Deutschl. direkt v. Platz RM 0.80 bzw. RM 1.— u. Freiumschlag! (Mit Abweichungen lt. Geschäftsbeding.) — Zur weit. Einführg. erhalten Nicht-Abonnent. nur geg. Einsendg. dies. Scheines ein Verzeichn. d. Auskunftserteiler u. 10 Anfragezettel auf 1 Monat z. Probe. Gesch.-Bed.: grat. u. franko!

B.) **SPEZIALAUSKUNFTE** bei Beteiligungen usw. Nach vorheriger Vereinbarung der Gebühren mit der Zentrale.

C.) **EINZUG** von **FORDERUNGEN!**

„HANDELS-RAT" R. Sommer & Co., Auskunfts- und Inkassobüro
Postanschrift: Leipzig S. 36. (Als Inkassobüro zugelassen!)

Einbanddecken

für den soeben abgeschlossenen Band **92/93** der „Kolloid-Zeitschrift" sowie für frühere Bände können Sie zum Preise von RM 2.— durch **Ihre Buchhandlung** oder vom **Verlag Theodor Steinkopff, Dresden-Bl.,** beziehen.

Diesem Heft liegt ein Prospekt der Verlagsbuchhandlung Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., bei über „Lehrbücher der Chemie, Physikalischen Chemie und Pharmazie".